

Lichtabsorption in Lösungen organischer Farbstoffe bei hohen Bestrahlungsstärken

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Werner Schmidt

aus Oberndorf

Marburg 1966

Lichtabsorption in Lösungen organischer Farbstoffe bei hohen Bestrahlungsstärken

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Werner Schmidt

aus Oberndorf

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 7.6. 1966

Tag der mündlichen Prüfung am 2.7. 1966

Berichterstatter: Prof. Dr. Hans Kuhn

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Hans Wolter

Inhalt

Seite

Teil 1: Organische Farbstofflösungen mit reversibel ausbleichbarer Absorption als optische Schalter zur Erzeugung von Laser-"Riesenimpulsen"

Einleitung	3
Experimente	8
Theoretische Behandlung	18
Diskussion	27

Teil 2: 2-Quantenabsorption organischer Farbstofflösungen

Einleitung	29
Geometrisches Modell der 2-Quantenabsorption	30
Versuchsaufbau	35
Messungen	42
Abhängigkeit der 2-Quantenabsorption von	
a) der Bestrahlungsstärke	44
b) der Konzentration der Farbstofflösung	48
c) dem Wirkungsquerschnitt der Farbstoffmoleküle	49

Überblick

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Lösungen von organischen Farbstoffen untersucht, die bei der Wellenlänge des eingestrahlten Laserlichts eine Absorptionsbande haben. Bei hohen Bestrahlungsstärken sinkt die Absorption auf sehr niedrige Werte. Farbstofflösungen mit reversibel ausbleichbarer Absorption innerhalb des Laser-Resonators dienen zur Erzeugung von Laser-"Riesenimpulsen"

Im zweiten Teil wird eine Reihe von organischen Farbstoffen verschiedener Klassen untersucht, die bei der halben Wellenlänge des Anregungslichts, nicht aber bei der Wellenlänge des Anregungslichts eine Absorptionsbande haben, die also nur durch simultane Absorption von zwei Photonen angeregt werden können. Die Absorption steigt mit zunehmender Bestrahlungsstärke. Die experimentellen Ergebnisse über die Abhängigkeit der 2-Quantenabsorption von der Konzentration der Farbstofflösung, dem Wirkungsquerschnitt des Farbstoffmoleküls für 1-Quantenabsorption und der Bestrahlungsstärke werden mit Hilfe eines einfachen Modells gedeutet.

T e i l 1

Farbstofflösungen mit reversibel ausbleichbarer Absorption als optische Schalter zur Erzeugung von Laser-Riesenimpulsen

Einleitung

Die Lichtabsorption in Farbstofflösungen wird im Grenzfall kleiner Bestrahlungsstärken beschrieben durch das Beersche Gesetz. Die absorbierte Strahlungsleistung wächst linear mit der einfallenden Leistung. Das gilt jedoch nicht mehr für hohe Bestrahlungsstärken, die ausreichen, um gegen die Desaktivierungsprozesse eine merkliche Besetzung angeregter Molekülzustände aufrechtzuerhalten. Mit zunehmender Bestrahlungsstärke nimmt die Absorption, das Verhältnis von absorbiertem zu eingestrahelter Leistung, ab.

Die Größenordnung der zum Ausbleichen der Absorption nötigen Bestrahlungsstärke soll an einem schematisierten Beispiel abgeschätzt werden: Eine Photonenstromdichte der Frequenz ν_L fällt auf eine Lösung von m_0 Farbstoffmolekülen pro Volumeneinheit in einer Küvette der Länge L . Die Moleküle besitzen zwei Energieniveaus im Abstand $h\nu_L$ (h : Wirkungsquantum). Ihr Wirkungsquerschnitt für Absorption und stimulierte Emission ist σ (bei Parallelstellung von Übergangsmoment und elektrischem Vektor des Anregungslichts). m_1 und m_2 sind die Besetzungsdichten von Grund- und Anregungszustand, τ ist die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustands. Im Gleichgewicht zwischen Anregungsrate $dm_1/dt = -\sigma m_1 \varphi/3$, stimulierter Emissionsrate $dm_2/dt = -dm_1/dt = -\sigma m_2 \varphi/3$ und spontaner Emissionsrate

$$dm_2/dt = - dm_1/dt = - m_2/\tau \quad \text{gilt}$$

$$(1) \quad dm_1/dt = - \epsilon m_1 \varphi / 3 + \epsilon m_2 \varphi / 3 + m_2/\tau = 0 .$$

Der Faktor $1/3$ berücksichtigt die statistische Orientierung der Moleküle. Aus (1) erhält man mit $m_0 = m_1 + m_2$

$$(2) \quad m_1 - m_2 = \frac{m_0}{(2/3)\epsilon\tau\varphi + 1} .$$

Die Photonenstromdichte φ wird unter diesen Voraussetzungen in einer dünnen Schicht der Dicke dl um

$$(3) \quad d\varphi = - (m_1 + m_2)\epsilon\varphi dl/3$$

geschwächt. Setzt man (2) in (3) ein, so folgt durch Integration das Absorptionsgesetz

$$(4) \quad \ln(\varphi_0/\varphi) = (1/3) m_0 \epsilon L - (2/3)\epsilon\tau(\varphi_0 - \varphi) .$$

φ_0 ist die einfallende, φ die aus einer Küvette der Länge L austretende Photonenstromdichte. Für kleines τ oder kleines φ_0 geht (4) über in das bekannte Beersche Gesetz.

Gehen die Moleküle sehr schnell aus dem durch Absorption eines Photons erreichten Zustand in ein anderes Energieniveau über, aus dem sie dann nach der mittleren Lebensdauer τ in den Grundzustand zurückfallen, so ist merkliche stimulierte Emission nicht möglich.

Dann ist $\epsilon m_2 \varphi / 3 = 0$ und $m_1 = \frac{m_0}{(1/3)\epsilon\tau\varphi + 1}$. Durch Integration von $d\varphi = - m_1 \epsilon \varphi dl/3$ erhält man das Absorptionsgesetz

$$(5) \quad \ln(\varphi_0/\varphi) = (1/3) m_0 \epsilon L - (1/3)\epsilon\tau(\varphi_0 - \varphi) .$$

Abb.1 zeigt für ein Beispiel die nach (4) und (5) berechnete Absorption $A = 1 - S/S_0$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke $S_0 = h\nu_L \varphi_0$. $S = h\nu_L \varphi$ ist die hinter der Küvette gemessene Bestrahlungsstärke. Die gewählten Parameter sind für spätere Experimente charakteristisch.

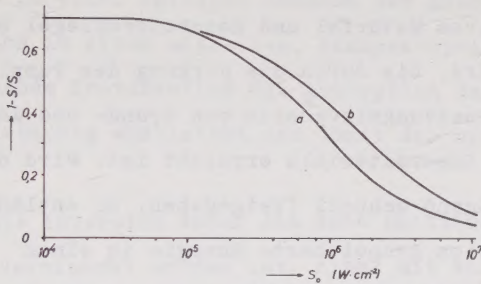


Abb. 1) Absorption $A = 1 - S/S_0$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke S_0 in einer Farbstofflösung der Konzentration $m_0 = 3,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, entsprechend einer molaren Konzentration $c_0 = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. Wirkungsquerschnitt der Moleküle $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, entsprechend einem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 10^5 \text{ l/mol cm}$. Lebensdauer der angeregten Moleküle $\tau = 1 \text{ nsec}$, Küvettenlänge $L = 1 \text{ cm}$. Kurve a: nach (4), Kurve b: nach (5) berechnet.

Im betrachteten Beispiel wird die Absorption bei Bestrahlungsstärken von größenordnungsmäßig 10 MW/cm^2 weitgehend ausgebleicht. Geeignete Strahlungsquellen sind Festkörperlaser oder auch Gaslaser sehr hoher Leistung.

Bei den im Folgenden beschriebenen Experimenten mit Rubin- und Neodymglaslasern wurden Farbstofflösungen mit ausbleichbarer Absorption innerhalb des Laserresonators benutzt, um Laser-"Riesenimpulse zu erzeugen¹⁾.

Hellwarth und McClung²⁾ zeigten, daß ein Laser sehr kurze Lichtimpulse von hoher Leistung emittiert, wenn der Lichtweg zwischen aktivem Material und Resonatorspiegel so lange gesperrt wird, bis durch die Wirkung des Pumplichts eine sehr hohe Besetzungsinversion von Grund- und Anregungszustand des Lasermaterials erreicht ist. Wird dann der Lichtweg genügend schnell freigegeben, so entlädt sich die in der Inversion gespeicherte Energie in einem "Riesenimpuls". Hellwarth und McClung benutzten als schnellen elektrooptischen Verschluß eine Kerrzelle, bei einer anderen gebräuchlichen Anordnung ist ein Resonatorspiegel als schnell rotierender Drehspiegel ausgebildet.³⁾

Eine Küvette mit einer ausbleichbar absorbierenden Farbstofflösung ist ein besonders einfacher, selbsttätig öffnender und sperrender optischer Schalter, dessen Wirkungsweise kurz erklärt sei (vergl. Abb. 2):

Die anfangs große Absorption in der Küvette K verhindert zunächst den Einsatz der Laseroszillation und macht den Aufbau einer Besetzungsinversion möglich, die weit höher liegt als die Schwelleninversion des Lasers ohne Küvette. Laseremission setzt erst ein, wenn mit wachsender Inversion die mittlere Verstärkung eines Photons größer geworden ist

als die Verluste durch Absorption in der Farbstofflösung, durch Beugung, Streuung und unvollkommene Reflexion an den Resonatorspiegeln. Das die Küvette durchsetzende Laserlicht schwächt die Absorption in der Farbstofflösung, die Resonatorgüte nimmt zu und damit die Zahl der Photonen im Resonator. Das führt zu einer weiteren Abnahme der Absorption, sodaß schließlich in einem schnellen, rückgekoppelten Vorgang der wachsende Photonenfluß die Absorption des Farbstoffs fast vollständig ausbleicht und damit den optischen Schalter öffnet.

Nachdem die Inversion durch die hohe emittierte Strahlungsleistung verbraucht worden ist, nimmt mit abnehmender Strahlungsleistung die Absorption in der Küvette wieder zu. Der sich schließende optische Schalter verkürzt die Abklingzeit des Impulses und verhindert Nachimpulse. Erst wenn im weiteren Verlauf des Pumpvorgangs der ursprüngliche Schwellenwert der Inversion wieder erreicht ist, kann ein neuer Impuls auftreten.

Experimente

Der Laseraufbau, in dem der beschriebene Schalteffekt gefunden wurde, ist in Abb.2 skizziert. In der einen Brennpunktlinie des elliptischen Glaszylinders G mit dielektrischen Spiegelbelägen (Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. Mainz) befand sich eine Blitzlampe L (Type G 1005, Sylvania Vakuumtechnik G.m.b.H., Erlangen). In der zweiten Brennpunktlinie war der zylindrische Rubinstab R ($1/4'' \times 3''$, 90° -Orientierung, 0,04 % Cr-Gehalt, außen poliert; A. Meller Co., Providence, USA) angebracht, dessen eines Ende zur Totalreflexion des Laserlichts als 90° -Dachkante ausgebildet war. Das andere Ende war eine Planfläche mit Antireflexionsbelag.

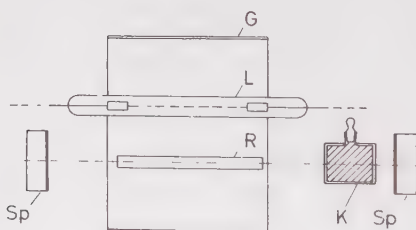


Abb.2) Skizze der Versuchsanordnung.

G: elliptischer Glaszylinder mit dielektrischem Spiegelbelag, L: Blitzlampe, R: Rubinstab, K: Küvette mit Farbstofflösung, Sp: Planglasplatten mit Silberbelag.

Die Blitzlampe wurde unter Vorschaltung einer Induktivität von 80 μH aus einer Kondensatorbatterie von 2000 μF gespeist (50 Bosch- Metallpapierkondensatoren, je 40 μF), die jeweils auf 800 bis 1200 V aufgeladen wurde. In 13 cm Abstand von der ebenen Endfläche des Rubins und parallel zu dieser war als Resonatorspiegel eine Planglasplatte S_p in Feinjustierfassung aufgestellt, deren dem Rubin zugewandte Oberfläche mit einer Silberschicht von etwa 3 % Durchlässigkeit bedampft war. In den Lichtweg zwischen Rubin und Spiegel konnte eine Küvette K (Type 120 OS, Hellma G.m.b.H., Mühlheim/Baden) gestellt werden, deren Schichtdicke L in den meisten Experimenten 2 cm betrug. War die Küvette mit einem Lösungsmittel gefüllt, das das Laserlicht von 694,3 nm Wellenlänge nicht absorbierte, so wurde bei Pumplichtblitzen von beispielsweise 800 Wsec ein Laserimpuls emittiert, der aus der üblichen unregelmäßigen Folge von Einzelblitzen (spikes) bestand. Die Einzelblitze hatten eine zeitliche Halbwertsbreite von 0,5 μsec und eine maximale Leistung von etwa 50 kW. Die Beobachtung des entsprechend abgeschwächten Laserlichts erfolgte mit einer geeichten Photozelle (Type 90 CV, Valvo G.m.b.H., Hamburg) mit 50 Ω Arbeitswiderstand und einem Oszillographen (Tektronix 555 mit Einschub L) mit 12 nsec Anstiegszeit.

Wurde nun die Küvette beispielsweise mit einer methanolischen Lösung des Farbstoffs 1 (Tab.1) mit einer Konzentration $c_0 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ gefüllt, sodaß die Küvette eine Absorption von 70 % bei 694 nm zeigte, so wurde, ebenfalls bei einer

Pumpleistung von 800 Wsec, ein einziger hoher Laserimpuls emittiert. Die aus dem Oszillogramm entnommene scheinbare Halbwertszeit von 25 nsec ist durch die Anstiegszeit des Oszillographen bedingt. Aus der Spitzenhöhe des Signals wurde auf eine maximale Strahlungsleistung von mindestens 5 MW

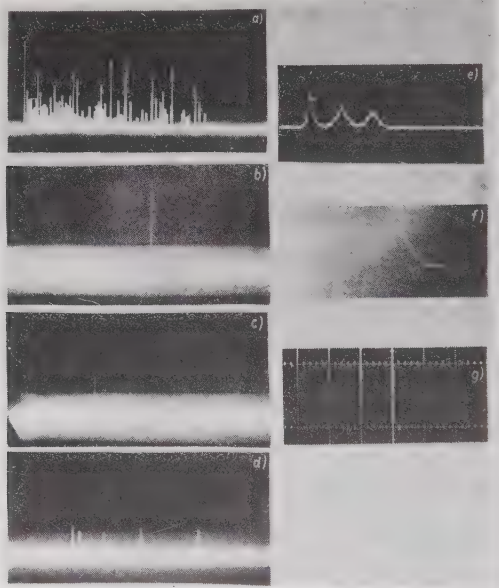


Abb.3) Oszillogramme (Tektronix 555)

a) normale Laseremission, keine Küvette im Strahlengang, b) Riesenimpuls, Küvette mit methanolischer Lösung des Farbstoffs 1 gefüllt ($c_0 = 3,2 \cdot 10^{-5}$ mol/l). c) wie b), jedoch $c_0 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l, d) wie b), jedoch $c_0 = 0,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l, Zeitmaßstab a) bis d): 50 μ sec/cm. e) normale Laseremission. Maximale Impulshöhe entspricht ≈ 50 kW. Zeitmaßstab 1 μ sec/cm. f) Riesenimpuls, Impulshöhe entspricht ≈ 5 MW. Zeitmaßstab 20 nsec/cm. g) Skala des Oszillographenschirms im gleichen Abbildungsmaßstab wie a) bis f). Ein großer Skalenteil entspricht 1 cm.

geschlossen. Durch schrittweises Verdünnen der Farbstofflösung konnte verfolgt werden, wie die Laseremission vom Fall des einzelnen Riesenimpulses über eine einstellbare Zahl von großen Impulsen in den normalen Fall einer großen Zahl unregelmäßig aufeinanderfolgender Einzelblitze übergang.

(Abb. 3).

Wenn die Küvette mit einer nicht fluoreszierenden Lösung eines anorganischen Salzes (z.B. CuSO_4) gefüllt oder wenn an ihre Stelle ein Neutral- oder Farbfilter gesetzt wurde, so daß die Absorption bei der Laserwellenlänge 70 % betrug, konnte keine Laseremission beobachtet werden. Die Laseremission mit vielen unregelmäßigen Einzelblitzen setzte erst ein, wenn die Absorption der mit CuSO_4 -Lösung gefüllten Küvette auf 41 % erniedrigt wurde.

Durch die hohe Strahlungsleistung der Riesenimpulse wurde die Silberschicht des Resonatorspiegels so stark beschädigt, daß dieser nach jedem Laserblitz ausgetauscht werden mußte. Aus der Silberschicht wurden dabei mehrere mm^2 große Flächenelemente verdampft. Die aus diesen Flächenelementen

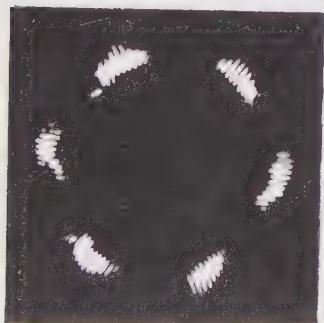


Abb. 4) Durch einen einzelnen Riesenimpuls erzeugte Einbrennfigur in der Silberschicht des Resonatorspiegels. Durchmesser der Figur 5 mm.

aufgebaute Figur bildet ein Photogramm des Nahfeldes des Laserblitzes. Sie zeigt eine interessante Feinstruktur, die offenbar besagt, daß nur wenige Schwingungsmoden während dieses Einzelimpulses angeregt gewesen sein können. Abb.4 ist eine vergrößerte Wiedergabe einer solchen Figur.

Wenn die Küvette mit Lösungsmittel gefüllt war, also bei normaler Emission, zeigten sich erst nach 10- bis 15-maligem Blitzen leichte Beschädigungen der Silberschicht in Form kleiner, nadelstichähnlicher Löcher.

Auch das Material des Laserstabs hielt der hohen Strahlungsbelastung nicht stand. Im Lauf der Versuche mit Riesenimpulsen traten vor allem in der Nähe der Dachkante des Rubins viele feine Risse auf, aus den totalreflektierenden Flächen und der Dachkante brachen einige mm^2 große Löcher und Scharten aus (Abb. 5).



Abb. 5) Durch Riesenimpulse beschädigter Rubin-Laserstab (totalreflektierendes Stabende).

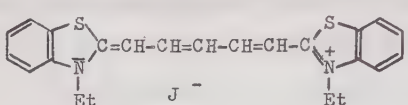
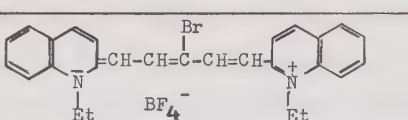
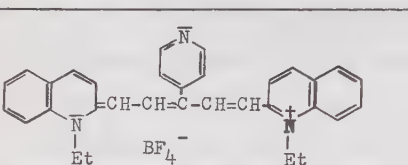
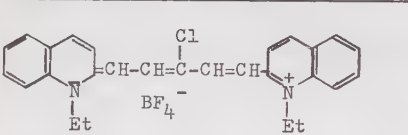
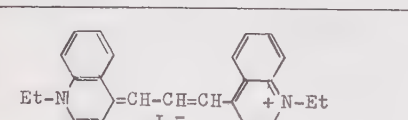
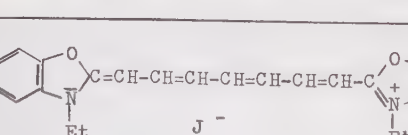
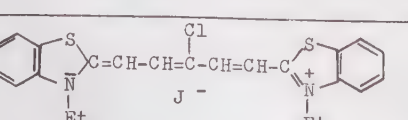
Trotz der experimentellen Schwierigkeiten, die sich aus der Beschädigung des Rubins, der Zerstörung der Spiegelschichten und der nicht ausreichenden Bandbreite des Oszillographen ergaben, konnte der gesuchte Effekt noch an einer Reihe von anderen Farbstoffen nachgewiesen werden.* Für diese Versuche wurden fluoreszierende Lösungen von Farbstoffen benutzt, die in der Nähe der Laserwellenlänge eine starke Absorptionsbande haben ($\epsilon_{\max} > 10^{-16} \text{ cm}^2$, d.h. $\epsilon_{\max} > 10^4 \text{ l/mol cm}$ im Bandenmaximum). Die Ergebnisse sind in Tab.1 zusammengestellt.

Entsprechende Versuche wurden auch mit einem Neodymglass-Laser und Farbstoffen, die bei dessen Emissionswellenlänge von 1064 nm eine ausbleichbare Absorption besitzen, durchgeführt. Die mit der Farbstofflösung gefüllte Küvette wurde zwischen Laserstab und rotierendes Prisma in den in Abb. 14 (Teil 2) dargestellten Laseraufbau gestellt. Die Farbstofflösung wurde durch ein Infrarotfilter (Schott RG 780) vor dem photochemisch aktiven kurzwelligen Licht des Pumpblitzes geschützt. Die mit Neutralfiltern abgeschwächten Impulse wurden beobachtet mit einer Photozelle (ITT F 4000/S₁) und einem Oszillographen mit 0,32 nsec Anstiegszeit (Tektronix 519).

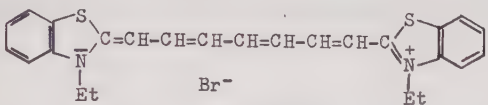
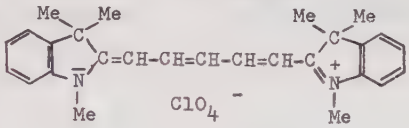
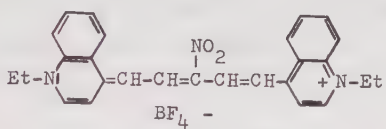
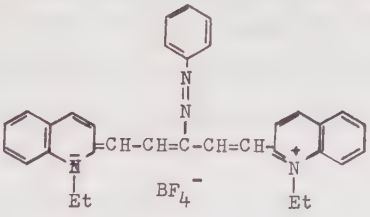
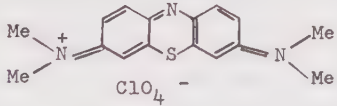
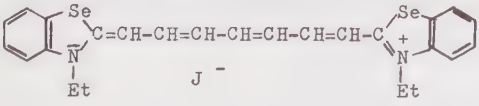


Abb.6) Oszillogramm (Tektronix 519) eines Nd-Laser- Riesenimpulses. Lösung des Farbstoffs 14 als optischer Schalter. Ein großer Skalenteil entspricht 5,5 MW (vertikal) bzw. 10 nsec (horizontal).

* Herrn Dr. C. Reichardt und Herrn Dr. K.H. Drexhage sei an

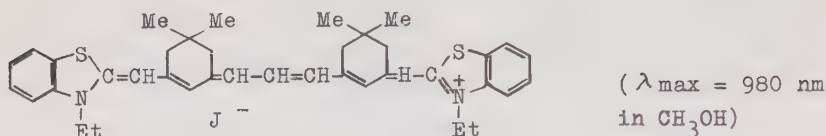
Farbstoff Nr.	Strukturformel	Lösungs- mittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$S_{\max}$ [MW]
1	 J^-	CH_3OH	652	4 - 5
2	 BF_4^-	CH_3OH	695	
3	 BF_4^-	CH_3OH	696	
4	 BF_4^-	CH_3OH	700	
5	 J^-	CH_3OH	702	
6	 J^-	CH_3OH	682	
7	 J^-	CH_3OH	645	

Tab. 1) Farbstoffe, die als optische Schalter im Rubinlaser verwendet wurden. $\lambda_{\max}$ ist die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, $S_{\max}$ ist die Spitzenleistung des Riesenimpulses.

Farbstoff Nr.	Strukturformel	Lösungs- mittel	$\lambda_{\max}$ [nm]	$S_{\max}$ [MW]
8	 Br^-	CH_3OH	760	2 - 4
9	 ClO_4^-	CH_3OH	637	
10	 BF_4^-	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	698	
11	 BF_4^-	CH_3OH	688	0,5 - 2
12	 ClO_4^-	H_2O	653	
10		CH_3COCH_3	680	
13	 J^-	CH_3OH	770	

Tab. 1, Fortsetzung)

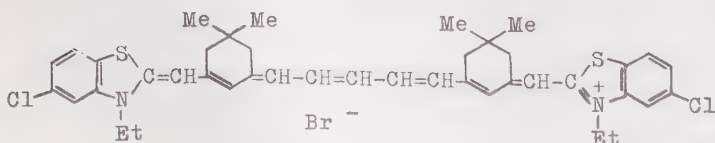
Als optischer Schalter für Nd-Laser wurde von Soffer und Hoskins⁴⁾ der Farbstoff 14⁵⁾



angegeben. Abb. 6 zeigt das Oszillogramm eines Riesenimpulses, der mit einer methanolischen Lösung dieses Farbstoffs als optischem Schalter erzeugt wurde. Die Konzentration der Lösung war $c_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, die Absorption in der Küvette 35 %. Der Riesenimpuls von 4 MW Spitzenleistung und 20 nsec Halbwertszeit wurde bei einer Pumpenergie von 1200 Wsec beobachtet. Wenn die Küvette bei sonst gleichen Bedingungen mit Lösungsmittel gefüllt war, betrug die emittierte Spitzenleistung etwa 20 kW.

Die Feinstruktur des Impulses (Abb.6) ist auf eine Schwebung zwischen zwei Schwingungsmoden zurückzuführen. Die Schwebungsfrequenz von $300 \text{ MHz} + 2 \%$ ist die Frequenz der ersten Oberschwingung des Resonators (optische Länge 100 cm). Die dritte Oberschwingung ist im Oszillogramm ebenfalls zu erkennen.

Im gleichen Versuchsaufbau wurde eine Lösung des Farbstoffs 15⁵⁾



in Methanol als optischer Schalter benutzt ($c_0 = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, Absorption $A = 60 \%$). Die Spitzenleistung des Riesenimpulses betrug 0,5 MW bei 25 nsec Halbwertszeit.

Theoretische Behandlung

Orientierende Hinweise für weitergehende Untersuchungen ergeben sich aus einer theoretischen Betrachtung der Dynamik des Riesenimpulses. Vor allem interessieren der Einfluß der Farbstoffparameter Wirkungsquerschnitt und Lebensdauer im angeregten Zustand und der Einfluß der Resonatorverluste (unvollkommene Reflexion der Spiegel, Beugung und Streuung des Laserlichts) auf Form und Höhe des Impulses.

Das Problem wird in Anlehnung an eine von Vuylsteke⁶⁾ und von Wagner und Lengyel⁷⁾ für den Grenzfall sehr schnellen Schaltens formulierten und von Szabo und Stein⁸⁾ erweiterten Theorie behandelt. Szabo und Stein behandeln den Fall des Schaltens durch eine ausbleichbare Absorption, vernachlässigen aber die langsam verlaufende Inversionsänderung durch die Pumpleistung und die spontane Emission in Rubin und Absorber. Ihre Analogrechnerlösungen ergaben, daß die Impulshöhe praktisch nicht mehr vom Wirkungsquerschnitt σ der Absorbermoleküle abhängt, wenn σ groß ist im Vergleich zum Wirkungsquerschnitt σ_L der Cr^{3+} -Ionen im Rubin ($\sigma_L \approx 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$)⁹⁾. Dieser Fall ist bei den betrachteten Farbstoffen, deren Wirkungsquerschnitte zwischen 10^{-17} cm^2 und 10^{-14} cm^2 liegen, gegeben. Szabo und Stein behandeln nicht die Abhängigkeit von der Lebensdauer τ der Farbstoffmoleküle im angeregten Zustand, indem sie diese als groß gegenüber der typischen Impulsdauer von 10 nsec annehmen und $\tau = \infty$ setzen.

Typisch für die betrachteten Farbstoffe sind jedoch natürliche Lebensdauern τ_0 zwischen ≈ 2 nsec und ≈ 10 nsec, wie man aus den Absorptionsspektren nach ¹⁷⁾

$$1/\tau_0 = 1,07 \cdot 10^{-40} \text{ sec}^2 \text{ cm mol l}^{-1} \quad n^2 \int_0^\infty \nu^2 \mathcal{E}(\nu) d\nu$$

abschätzt (n : Brechungsindex der Lösung). Die Quantenausbeute η der Fluoreszenz der Farbstofflösungen dürfte größer als 0,1 sein. Von Molzahn*) wurde beispielsweise für Farbstoff 12 $\eta = 0,14$ gemessen, für Farbstoff 1 $\eta = 0,43$. Danach schließt man auf wahre Lebensdauern $\tau = \eta \tau_0$ zwischen 10 nsec und 0,2 nsec, die in der Größenordnung der Anstiegszeit des Riesenimpulses liegen.

Daher wird τ einbezogen in die nun folgende Formulierung der Differentialgleichungen, die den zeitlichen Verlauf der räumlichen Photonendichte q im Resonator, der Inversion im Rubin und der Besetzungsdifferenz von Grund- und Anregungszustand in der Absorberlösung beschreiben. Die Inversion im Rubin soll aus der Pumpleistung und die Photonendichte q aus der spontanen Emission der Cr^{3+} -Ionen aufgebaut werden.

Wie bei Szabo und Stein sei angenommen, daß die Absorbermoleküle homogen im aktiven Material verteilt sind - eine Vereinfachung, die gerechtfertigt ist, wenn die Photonenlaufzeit im Resonator klein ist gegen die Impulsdauer. Die Dichte der aktiven Cr^{3+} -Ionen im Resonator sei $n_0 = n_2 + n_1$, die Inversion sei $I = n/n_0$ mit $n = n_2 - n_1$. Die Indizes 1 und 2 bezeichnen Grund- und Anregungszustand. σ_L ist der für Absorption und stimulierte Emission gleiche Wirkungsquerschnitt der aktiven

*) private Mitteilung

Ionen für das Laserlicht. Der Absorber wird, wie bei der Ableitung von (4), eingeführt durch die Parameter τ , σ , $m_0 = m_1 + m_2$ und durch die Differenz der Besetzungsdichten von Grund- und Anregungszustand $m = m_1 - m_2$.

Die Länge des Laserstabes und des Resonators sei L ; $t_0 = L/c$ (c : Lichtgeschwindigkeit im Medium) ist die Laufzeit eines Photons im Resonator. Die festen Verluste im absorberfreien Resonator (Spiegeldurchlässigkeit, Beugung und Streuung) werden durch den Verlustfaktor χ berücksichtigt. $T = t_0/\chi$ ist die mittlere Lebensdauer eines Photons im Resonator. Die zeitliche Änderung der Zahl der Photonen pro Volumeneinheit des Resonators, dq/dt , wird bewirkt durch Absorption und stimulierte Emission im aktiven Material und im Absorber, durch die Resonatorverluste und durch den Bruchteil ρ der spontan emittierten Photonen, deren Laufrichtung innerhalb eines kleinen Raumwinkels um die Resonatorachse liegt:

$$(6) \quad dq/dt = [(\sigma_L n L / t_0) - (\sigma_M L / 3 t_0) - \frac{1}{T}] q + (n + n_0) \rho / (2 \tau_L).$$

Darin wird die statistische Orientierung der Absorbermoleküle durch den Faktor $1/3$ berücksichtigt. τ_L ist die Lebensdauer der angeregten Cr^{3+} -Ionen, wenn keine stimulierte Emission vorliegt.

Die Besetzungsdifferenz n im Rubin folgt der Differentialgleichung

$$(7) \quad dn/dt = - (2 \sigma_L L q n / t_0) - (n + n_0) / \tau_L + p.$$

In (7) wird die Wirkung des Pumplichts vereinfacht beschrieben durch eine konstante Pumprate p . Vernachlässigt werden der

Einfluß der Änderung der Besetzungszahl des Grundzustands während des Pumpvorgangs auf die Absorption des Pumplichts und Pumplichtabsorption im oberen Laserniveau.

Für den Absorber gilt die Differentialgleichung

$$(8) \quad dm/dt = - (2\epsilon L q m / 3 t_0) + (m_0 - m) / \tau .$$

Nach dem im Anhang 1 angegebenen Näherungsverfahren wurden mit einem Digitalrechner (Zuse Z 22) für verschiedene Werte der Parameter ϵ , τ , χ und m_0 die Funktionen $q(t)$, $n(t)$ und $m(t)$ numerisch berechnet. Für die Rechnung wurde, den experimentellen Gegebenheiten ungefähr entsprechend, $L = 7,5 \text{ cm}$, $t_0 = 4 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$, $\rho = 10^{-5}$, $n_0 = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (Rubin mit 0,05 % Cr^{3+} -Gehalt) und $\epsilon_L = 1,6 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ gewählt. Die Pumprate wurde mit $p = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ so festgelegt, daß zum Aufbau einer Inversion von 25 % etwa 40 μsec nötig waren.

Die Anfangswerte für $t = 0$ waren $q = 0$, $n = 0$, $m = m_0$.

Abb. 7 zeigt für ein typisches Beispiel mit $\epsilon = 1,15 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ (entsprechend $\epsilon = 10^5 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$), $\tau = 0,5 \text{ nsec}$, $\chi = 0,05$, $m_0 = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (entsprechend einer Absorption von 36 %) den Verlauf von $q(t)$, $n(t)$, $m(t)$ in der zeitlichen Umgebung des Riesenimpulses. Die Schwelleninversion ist $n/n_0 = 0,25$. Die maximale Bestrahlungsstärke im Resonator ist $11,5 \text{ GW/cm}^2$. Bei einer Spiegeldurchlässigkeit von 3 % und einem Bündelquerschnitt von $0,3 \text{ cm}^2$ würde also ein Riesenimpuls mit etwa 60 MW Spitzenleistung emittiert werden. Die Halbwertsbreite des Impulses beträgt 9,6 nsec, die Anstiegszeit etwa 2,5 nsec, während die Abfallflanke im wesentlichen durch die Resonatorlebensdauer $T = t_0/\chi = 8 \text{ nsec}$ bestimmt wird.

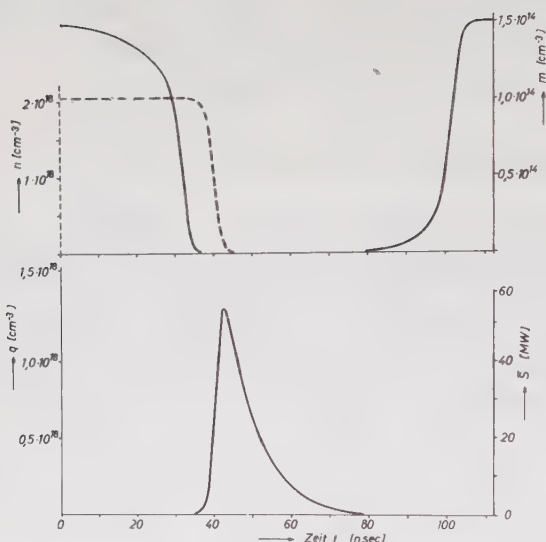


Abb. 7) Photonendichte $q(t)$ im Resonator, bzw. emittierte Strahlungsleistung $S(t)$ in einem Bündelquerschnitt von $0,3 \text{ cm}^2$ (untere Kurve), Besetzungsdifferenz $n(t) = n_2(t) - n_1(t)$ im Rubin und Besetzungsdifferenz $m(t) = m_1(t) - m_2(t)$ zwischen Grund- und Anregungszustand der Absorbermoleküle (obere Kurve) während eines Riesenimpulses. Wirkungsquerschnitt der Absorbermoleküle $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, Konzentration $m_0 = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, Lebensdauer der angeregten Moleküle $\tau = 0,5 \text{ nsec}$, Verlustfaktor des Resonators $\gamma = 0,05$, Durchlässigkeit des Resonatorspiegels $D = 3\%$.

In weiteren Beispielen wurde bei festgehaltenen τ und γ und bei einer Anfangsabsorption des Absorbers von 36% der Wirkungsquerschnitt σ in einem Bereich von 3 Zehnerpotenzen variiert. Das Diagramm in Abb. 8 zeigt für diesen Fall in

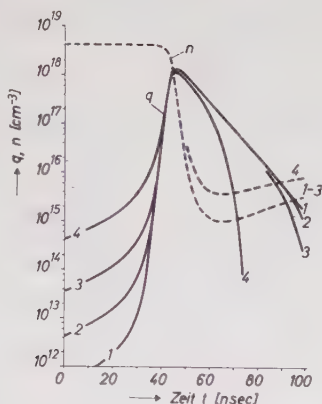


Abb. 8a

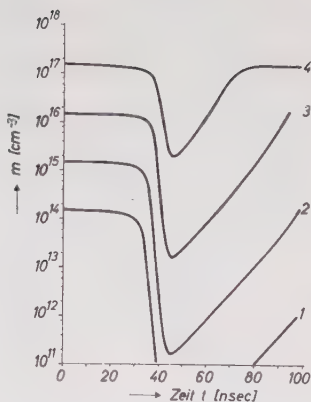


Abb. 8b

Abb.8) Photonendichte $q(t)$, Besetzungsdifferenz $n(t)$ im Rubin (Abb. 8a) und Besetzungsdifferenz $m(t)$ der Absorbermoleküle (Abb. 8b) während eines Riesenimpulses. Variierte Parameter: Wirkungsquerschnitt σ und Konzentration m_0 der Absorbermoleküle. Kurven1: $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, $m_0 = 1,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Kurven2: $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$, $m_0 = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Kurven 3: $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$, $m_0 = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Kurven 4: $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, $m_0 = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Konstante Parameter: Anfangswert der Absorption durch die Farbstoffmoleküle $A = 37\%$, Lebensdauer der angeregten Moleküle $\tau = 5 \text{ nsec}$, Verlustfaktor des Resonators $\chi = 0,05$.

Übereinstimmung mit ⁸⁾, daß Impulshöhe und Halbwertsbreite im praktisch interessanten Bereich $10^{-17} \text{ cm}^2 \leq \sigma \leq 10^{-15} \text{ cm}^2$ (entspr. $10^3 \text{ l/mol cm} \leq \epsilon \leq 10^5 \text{ l/mol cm}$) nur schwach von σ

abhängen. In der logarithmischen Darstellung wird allerdings der Einfluß von $\mathcal{G}$ auf den Fuß des Impulses sichtbar. Bei kleinem $\mathcal{G}$ wird der optische Schalter langsamer und unvollständiger geöffnet, aber schneller geschlossen.

Einen ähnlich geringen Einfluß auf Höhe und Halbwertsdauer von $q(t)$ hat die Lebensdauer τ . Bei festem $\mathcal{G}$, γ und m wurde τ im Bereich von 10^{-1} sec bis $5 \cdot 10^{-10}$ sec variiert. Auch hier ist nur der Fuß des Impulses betroffen, wie Abb. 9 zeigt. Wie in Abb. 8 erfolgt der eigentliche Schalteffekt bei sehr kleinen Photonendichten, sodaß nur ein kleiner Teil der gespeicherten Energie in dieser Phase verbraucht wird. Das zeigt sich auch darin, daß unabhängig von $\mathcal{G}$ und τ bei gleicher Absorption der Farbstofflösung der Schalteffekt bei der gleichen Inversion erfolgt.

Den Einfluß der Resonatorverluste γ zeigt Abb. 10. Die Absorberkonzentration wurde so gewählt, daß sich immer die gleiche Inversion im Rubin einstellte. Mit zunehmenden Verlusten wird zunächst die Halbwertsbreite kleiner, weil die durch die Resonatorlebensdauer $T = t_0/\gamma$ bestimmte Abfallflanke steiler wird, bis bei großem γ die größer werdende Anstiegszeit die Halbwertsbreite vergrößert. Nimmt man an, daß sich $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ aus dem fest vorgegebenen Anteil γ_1 (Beugung, Streuung) und einem einstellbaren Anteil $\gamma_2 = D$ (Durchlässigkeit des Spiegels) zusammensetzt, so bedeutet höheres γ höhere emittierte Leistung. In Abb. 11 ist die maximale

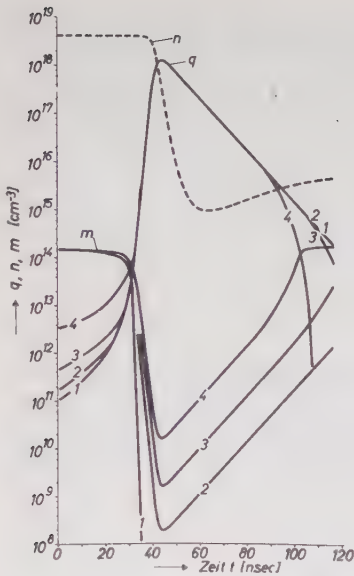


Abb. 9

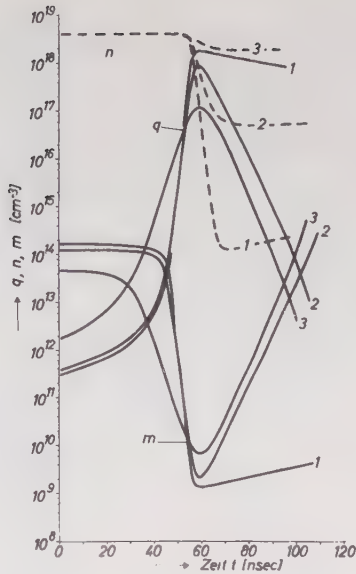


Abb. 10

Abb. 9, 10) Photonendichte $q(t)$, Besetzungsdifferenz $n(t)$ im Rubin und Besetzungsdifferenz $m(t)$ zwischen Grund- und Anregungszustand der Farbstoffmoleküle während eines Riesenimpulses.

Abb. 9) Variierter Parameter: Lebensdauer τ der angeregten Moleküle. Kurven 1: $\tau = 10^8$ nsec, K.2: $\tau = 50$ nsec, K.3: $\tau = 5$ nsec, K.4: $\tau = 0,5$ nsec. Konstante Parameter: Wirkungsquerschnitt $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-15}$ cm² und Konzentration $m_0 = 1,5 \cdot 10^{14}$ cm⁻³ der Absorbermoleküle, Verlustfaktor des Resonators $\gamma = 0,05$.

Abb. 10) Variierte Parameter: Verlustfaktor γ des Resonators und Absorberkonzentration m_0 . Kurven 1: $\gamma = 0,01$, $m_0 = 1,5 \cdot 10^{14}$ cm⁻³, K.2: $\gamma = 0,1$, $m_0 = 1,2 \cdot 10^{14}$ cm⁻³, K.3: $\gamma = 0,3$, $m_0 = 0,47 \cdot 10^{14}$ cm⁻³.

Konstante Parameter: Anfangswert der gesamten Verluste (γ und Absorption der Farbstoffmoleküle), Wirkungsquerschnitt der Moleküle $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-15}$ cm² und Lebensdauer der angeregten Moleküle $\tau = 5$ nsec.

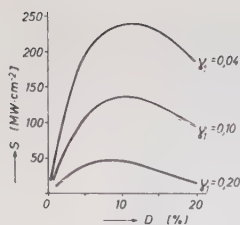


Abb. 11) Maximale in einem Riesenimpuls emittierte Strahlungsleistungsdichte S in Abhängigkeit von der Durchlässigkeit D des Resonatorspiegels. Variierter Parameter: Verlustfaktor χ_1 (Beugung, Streuung). Konstante Parameter wie in Abb. 10.

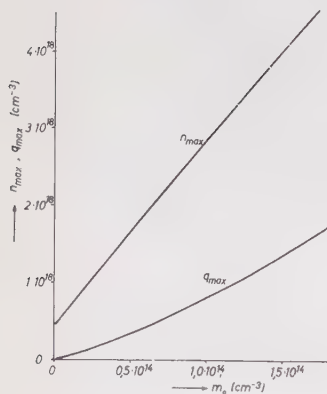


Abb. 12) Maximale Besetzungsdifferenz n_{max} im Rubin und maximale Photonendichte q_{max} im Resonator in Abhängigkeit von der Konzentration m_0 des Absorbers. Wirkungsquerschnitt der Farbstoffmoleküle $\sigma = 1,15 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, Lebensdauer im angeregten Zustand $\tau = 5 \text{ nsec}$, Resonator-Verlustfaktor $\chi = 0,05$.

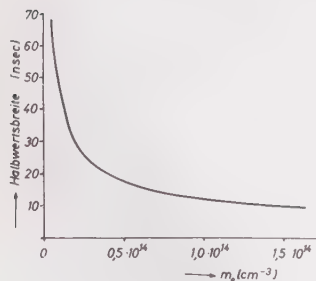


Abb. 13) Halbwertsbreite des Riesenimpulses in Abhängigkeit von der Konzentration m_0 der Farbstoffmoleküle.

Parameterwerte wie in Abb. 12.

emittierte Strahlungsleistungsdichte $S = h\nu_L c q$ in Abhängigkeit von D für $\gamma_1 = 0,04, 0,1$ und $0,2$ und für $\mathcal{G} = 10^{-15} \text{ cm}^2$, $\tau = 5 \text{ nsec}$ dargestellt. Als optimale Spiegeldurchlässigkeit ergibt sich für das betrachtete Beispiel $D = 10\%$

Mit zunehmender Absorberkonzentration wächst die zum Schalten nötige Schwelleninversion n_{max}/n_0 (Abb. 12), die Impulse werden kürzer und höher. Abb. 12 zeigt, daß die maximale Photonendichte q_{max} im Resonator nahezu linear mit m_0 zunimmt, während die Halbwertsbreite des Impulses der in Abb. 13 dargestellten Kurve folgend abnimmt.

Diskussion

Vorstehende Näherungsrechnungen zur Dynamik des Riesenimpulses lassen erkennen, daß die Impulshöhe für fast alle als optische Schalter verwendeten Farbstoffe praktisch unabhängig von deren Wirkungsquerschnitt $\mathcal{G}$ und Lebensdauer τ im angeregten Zustand sein sollte. Obwohl die Theorie für den Fall einer scharfen Absorptionslinie abgeleitet wurde, dürfte sie auch für Farbstoffe mit breiten Absorptionsbanden - zumindest für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums - brauchbare Aussagen liefern. Tatsächlich erwiesen sich auch fast alle untersuchten Farbstoffe, deren Absorptionsmaximum praktisch mit der Laserwellenlänge zusammenfällt, als gute optische Schalter. Ausnahmen können möglicherweise dadurch

erklärt werden, daß die angeregten Moleküle ebenfalls das Laserlicht absorbieren, und daß deshalb die Absorption nicht vollständig ausgebleicht werden kann.

Über Relaxationsvorgänge innerhalb der Absorptionsbande und Absorption im angeregten Zustand ist bisher nur sehr wenig bekannt, sodaß für detailliertere Vorstellungen vom Ausbleichen der Absorption zur Zeit noch die experimentellen Grundlagen fehlen.

T e i l 2

2-Quantenabsorption in Lösungen organischer Farbstoffe

Einleitung

Die in der Literatur berichteten experimentellen Arbeiten über 2-Quantenabsorption in Kristallen¹⁰⁾ und in Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe¹¹⁾ bestätigen die Aussage der allgemeinen quantenmechanischen Theorie der 2-Quantenprozesse¹²⁾, nach der die absorbierte Lichtleistung quadratisch mit der Leistung des Anregungslichts wächst. Dagegen werden von den Experimenten, die sich mit der Abhängigkeit der 2-Quantenabsorption vom Wirkungsquerschnitt für die 1-Quantenabsorption befassen¹³⁾, widersprüchliche Ergebnisse mitgeteilt.

Während die quantenmechanische Theorie zur prinzipiellen Erklärung der 2-Quantenabsorption ausreicht, erwies sich eine quantitative Berechnung der 2-Quantenabsorption für Moleküle bisher als praktisch undurchführbar. Deshalb liegt der hier unternommene Versuch nahe, die 2-Quantenabsorption durch ein einfaches Modell zu beschreiben, das nur experimentell bestimmbare Parameter enthält.

Bei der experimentellen Prüfung des gefundenen Absorptionsgesetzes werden fluoreszierende Lösungen von organischen Farbstoffen benutzt, die für quantitative Untersuchungen besonders geeignet sind: die (lineare) Lichtabsorption dieser Farbstoffe ist experimentell und theoretisch gut

erfaßt¹⁴⁾, die großen Wirkungsquerschnitte dieser Moleküle lassen gut meßbare Mehrquanteneffekte erwarten.

Geometrisches Modell der 2-Quantenabsorption

Paralleles, linear polarisiertes Laserlicht der Wellenlänge λ_L mit einer Photonenstromdichte φ_2 falle auf eine Lösung von m Farbstoffmolekülen pro Volumeneinheit, die bei der Wellenlänge λ_L nicht absorbieren, aber bei der Wellenlänge $\lambda_L/2$ eine starke Absorptionsbande haben. Die räumliche Ausdehnung des für die Lichtabsorption verantwortlichen Teils der Moleküle sei beschrieben durch die Fläche $\mathcal{G}$ parallel zur Molekülebene, über die sich ihre π -Elektronenwolke mit merklicher Dichte erstreckt, und durch w , die Ausdehnung der π -Elektronenwolke senkrecht zur Molekülebene.

Die Zahl der Photonen pro Volumeneinheit ist φ_2/c , also ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich im Volumen $w\mathcal{G}$ der π -Elektronenwolke eines Moleküls ein Photon befindet, $\varphi_2 w\mathcal{G}/c$. Im stationären Zustand ist die Konzentration der Moleküle, in deren π -Elektronenwolke sich ein Photon befindet,

$$m^* = \mathcal{G} w \varphi_2 / c$$

(c : Lichtgeschwindigkeit).

Nun wird postuliert, daß jedes der m^* Moleküle, das von einem zweiten Photon getroffen wird, beide Photonen so absorbiert, als sei es von einem Photon der Wellenlänge $\lambda_L/2$ getroffen

worden. Oder: ein Molekül, in dessen π -Elektronenwolke sich ein Photon der Wellenlänge λ_L befindet, hat für Photonen der Wellenlänge λ_L den gleichen Wirkungsquerschnitt σ_1 , wie das ungestörte Molekül für Photonen der Wellenlänge $\lambda_L/2$. Dann ist die Abschwächung des Laserlichts in einer Schicht der Dicke dl in der Farbstofflösung

$$\begin{aligned} -d\varphi_2 &= \frac{2}{3} n^* \sigma_1 \varphi_2 \, dl \\ (10) \quad &= \frac{2}{3} n \frac{W}{c} \varphi_2^2 \sigma_1 \sigma \, dl \end{aligned}$$

Der Faktor $1/3$ berücksichtigt die statistische Orientierung, der Faktor 2 die Tatsache, daß bei jedem Absorptionsakt zwei Photonen eingefangen werden. Integration von (10) liefert das Absorptionsgesetz für 2-Quantenabsorption

$$(11) \quad \frac{1}{\varphi_{2L}} - \frac{1}{\varphi_2} = \frac{2}{3} n \frac{W}{c} \sigma \sigma_1 L$$

mit φ_{2L} : Photonenfluß am Ende der die Farbstofflösung enthaltenden Küvette,

L : Küvettenlänge.

Unter der Voraussetzung, daß $\varphi_2 \cdot \varphi_{2L} \approx \varphi_2^2$ ist, läßt sich (11) vereinfachen zu dem expliziten Ausdruck für die Zahl der pro Zeit- und Flächeneinheit im Strahlquerschnitt auf der Küvettenlänge L absorbierten Photonen

$$(12) \quad \varphi_{2abs} = \varphi_2 - \varphi_{2L} = \frac{2}{3} n \frac{W}{c} \sigma \sigma_1 L \varphi_2^2 .$$

Daß die benutzte Vereinfachung gerechtfertigt ist, zeigt eine rohe Abschätzung: Aus (11) folgt

$$\varphi_2 \cdot \varphi_{2L} = \varphi_2^2 \frac{1}{(2 \pi w/3 c) \mathcal{G}_1 \mathcal{G} L \varphi_2 + 1} \quad .$$

Selbst für extreme Versuchsbedingungen, für $\varphi_2 = 5 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ (entsprechend einer Bestrahlungsstärke von 10 MW/cm^2),
 $m = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (entsprechend einer molaren Konzentration $c_0 = 10^{-3} \text{ mol/l}$), $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G} = 10^{-15} \text{ cm}^2$ (entsprechend einem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\mathcal{E} = 10^5 \text{ l/mol cm}$),
 $w = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, $L = 1 \text{ cm}$ erhält man

$$\varphi_2 \varphi_{2L} = \varphi_2^2 / (2 \cdot 10^{-5} + 1) \approx \varphi_2^2.$$

(12) wurde für ein paralleles Lichtbündel abgeleitet. Im nichtparallelen Bündel, mit dem experimentiert wurde, ändert sich $\varphi_2(l, r)$ längs der Bündelachse. Die Verteilung $\varphi_2(l, r)$ wird durch die im Vergleich zu φ_2 verschwindend kleinen Absorptionsverluste praktisch nicht geändert, sodaß für die Gesamtzahl der pro Zeiteinheit in der Küvette absorbierten Photonen - die Absorptionsrate $\Phi_{2\text{abs}}$ -

$$\Phi_{2\text{abs}} = \frac{2}{3} \pi \frac{w}{c} \mathcal{G}_1 \mathcal{G} 2\pi \int_0^L \int_0^r \varphi_2^2(l, r) r \, dl \, dr$$

zu setzen ist. Führt man als Photonenstrom Φ_2 die Zahl der pro Zeiteinheit durch den ganzen Bündelquerschnitt fließenden Photonen ein durch

$$\varphi_2 = \Phi_2 g(l, r) \quad \text{mit} \quad \frac{2\pi}{L} \int_0^L \int_0^L g(l, r) r \, dl \, dr = 1,$$

so erhält man

$$(13) \quad \Phi_{2\text{abs}} = \frac{2\pi w}{3c} \mathcal{G}_1 \mathcal{G} \Phi_2^2 2\pi \int_0^L \int_0^L g^2(l, r) r \, dl \, dr.$$

Wie Braude¹⁵⁾ zeigte, stimmt die Fläche $\mathcal{G}$ gut überein mit dem Wirkungsquerschnitt $\mathcal{G}_{\text{max}}$ im Maximum der Absorptionsbande. Der Wirkungsquerschnitt soll durch den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\mathcal{E}$ (übliche Einheit $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ersetzt werden. Der Vergleich zwischen den beiden Schreibweisen des Beerschen Gesetzes

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-m \mathcal{G} L / 3) \quad \text{und} \quad \varphi = \varphi_0 \cdot 10^{-\mathcal{E} c_0 L} \quad (c_0: \text{Konzentration in mol/l})$$

ergibt $\mathcal{G} = (2,3 \cdot 3 \cdot 10^3 / N_L) (\text{cm}^3 / l) \mathcal{E}$,
 $m = 10^{-3} c_0 N_L \text{ l/cm}^{-3} \quad (N_L: \text{Loschmidtsche Zahl}).$

Damit erhält man schließlich

$$(14) \quad \Phi_{2\text{abs}} = 2,0 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1} \frac{c_0 w}{N_L c} \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_{\text{max}} \Phi_2^2 \int_0^L \int_0^L g^2(l, r) r \, dl \, dr.$$

Außer w sind alle Größen in (14) meßbar. w kann in engen Grenzen aus der bekannten π -Elektronenverteilung abgeschätzt werden. $\Phi_{2\text{abs}}$ ist zwar zu klein im Verhältnis zum Photonenstrom Φ_2 , um direkt gemessen werden zu können, gut meßbar ist aber die von Molekülen mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute emittierte Fluoreszenzstrahlung. Die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Fluoreszenzphotonen, die

Fluoreszenzrate, ist bei 2-Quantenanregung

$$(15) \quad \Psi_2 = \frac{1}{2} \eta I_{2\text{abs}} \cdot$$

η ist die bei 1-Quantenanregung gemessene Fluoreszenzquantenausbeute. Der Faktor $1/2$ berücksichtigt, daß bei 2-Quantenanregung die Moleküle durch Absorption von zwei Photonen angeregt werden.

Versuchsaufbau

Um das Ergebnis der Modelltheorie experimentell zu prüfen, wurde die in Abb. 14 skizzierte Versuchsanordnung aufgebaut. Der Laserstab Nd aus Neodymglass (Sovirel, Paris) von 12,7 mm Durchmesser und 145 mm Länge wird durch eine Blitzlampe FX 47b (Edgerton, Germeshausen & Grier Inc., Boston) mit 165 mm Elektrodenabstand gepumpt. Laserstab und Blitzlampe sind dicht übereinander in einem innen gut polierten zylindrischen Aluminiumrohr von 39 mm Innendurchmesser gehalten. Um die Handhabung zu erleichtern, ist das Rohr längs in zwei Hälften geschnitten, die obere Hälfte mit der Lampenhalterung ist abnehmbar. Durch Längsbohrungen in der Rohrwand wird Kühlwasser geleitet. Der Laserresonator wird auf der Lichtaustrittsseite abgeschlossen durch einen dielektrischen Planspiegel M mit 20% Durchlässigkeit für das Laserlicht. Den gegenüberliegenden Abschluß bildet in 42 cm Abstand von M ein 90°-Dachkantprisma, das mit 3000 Umdrehungen pro Minute um eine Achse senkrecht zur Dachkante und parallel zur Hypothenusenfläche rotiert. Diese Ausführung des Resonators ist mit schnell rotierendem Prisma (24000 Umdr./Min.) bekannt als Anordnung zur Erzeugung von einzelnen Laser-"Riesenimpulsen"³⁾. Bei der hier gewählten Drehzahl werden in etwa 20 µsec 6 bis 8 Lichtimpulse von 50 bis 100 nsec Halbwertsdauer und bis zu 1 MW Spitzenleistung - der 30-fachen mit festem Resonator erreichten Leistung - emittiert. Bei jeder Laserentladung können also mehrere Meßpunkte gewonnen werden. Die erreichte

Strahlungsleistung ist für alle Messungen völlig ausreichend. Wesentlich für die Reproduzierbarkeit des Emissionsverlaufs ist, daß diese Anordnung mit 90° -Dachkantprisma sehr justierunempfindlich ist.

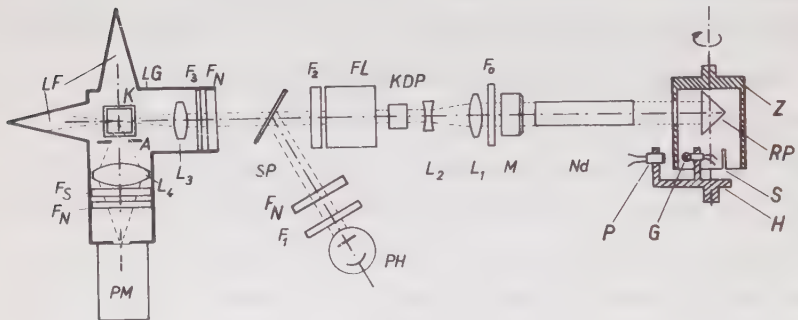


Abb. 14) Skizze des Versuchsaufbaues. Erläuterungen im Text.

Der Zündzeitpunkt für die Blitzlampe muß so gewählt werden, daß die Inversion im Laserstab dann ihr Maximum erreicht hat, wenn das rotierende Prisma mit der Dachkante parallel zur Ebene des Spiegels M stehend den Resonator schließt. Den Triggerimpuls, der die Zündung der Lampe steuert, liefert die Photodiode P. Sie erhält einen kurzen Lichtimpuls von einem Glühlämpchen G, wenn der schmale Schlitz S im starr mit dem rotierenden Prisma verbundenen Zylinder Z zwischen Lämpchen und Diode hindurchläuft. Die Halterung H ist zur

Einstellung des Zündzeitpunkts drehbar um eine mit der Rotationsachse des Prismas fluchtende Achse gelagert. Die elektrische Schaltung zur Zündung der Lampe ist im Anhang II beschrieben.

Das aus dem Laser austretende Parallellichtbündel (Abb. 14) passiert das Absorptionsfilter F_0 (3mm RG 780, Schott), das als Sperrfilter für das sichtbare Pumplicht dient. Im Teleskopsystem aus den Linsen L_1 und L_2 wird der Bündeldurchmesser zweifach verkleinert, die Bestrahlungsstärke auf das Vierfache erhöht. Der Kaliumdihydrogenphosphat-Kristall KDP wird in bekannter Weise zur Frequenzverdopplung benutzt¹⁶⁾. Das durchlaufende Laserlicht erzeugt ein kohärentes Lichtbündel gleicher Geometrie der Wellenlänge $\lambda_L/2 = 532$ nm. Der Kristall wird in der Richtung durchstrahlt, in der das ordentliche Bündel des Laserlichts und das außerordentliche Bündel des erzeugten grünen Lichts die gleiche Phasengeschwindigkeit haben. Um das zu ermöglichen, wurden an den Kristall, der ursprünglich als Lichtmodulatorwürfel senkrecht zur kristallographischen z-Achse geschnitten war, planparallele Flächen senkrecht zur Lichtrichtung angeschliffen und poliert. Der schließlich 7mm dicke Kristall wurde, da die Ausbeute an grünem Licht sehr empfindlich von der Durchstrahlungsrichtung abhängt, auf einem fein justierbaren Drehtisch montiert. Das grüne Lichtbündel mit einer Strahlungsleistung von etwa 15 W im Impulsmaximum dient zur vergleichenden Messung der 1-Quantenabsorption.

Mit dem Rotfilter F_3 (1mm RG 10, Schott) in Abb. 14 wird der Lichtweg gesperrt für das grüne Licht, wenn nur Laserlicht durchgelassen werden soll. F_3 ist für das Laserlicht - abgesehen von Reflexionsverlusten - völlig durchlässig. Das Flüssigkeitsfilter FL (30 mm 1-molare wässrige CuSO_4 -Lösung) und F_2 (10mm BG 18, Schott) werden in den Strahlengang gestellt, wenn nur grünes Licht passieren soll. Die Filterkombination FL und F_2 hat rechnerisch eine Durchlässigkeit von weniger als $10^{-28}\%$ für $\lambda_L = 1064 \text{ nm}$ und von $8,4\%$ für $\lambda_L/2$. Es wurde experimentell nachgeprüft, daß die starke Abschwächung des Laserlichts durch die Filterkombination auch bei der höchsten verwendeten Bestrahlungsstärke noch erhalten bleibt.

Die Glasplatte SP, die unter einem Einfallswinkel von 17° durchstrahlt wird, reflektiert einen geringen Bruchteil des Lichts aus dem Hauptstrahlengang auf die Referenzphotozelle PH (Valvo 90 CV für λ_L ; Valvo 92 AV für $\lambda_L/2$). Die Linse L_3 von 60mm Brennweite fokussiert das Bündel etwa in der Mitte der Streulichtküvette K (Hellma) von 10mm Länge. Seitlich aus der Küvette austretendes Fluoreszenzlicht wird von der Linse L_4 auf die Kathode des Photovervielfachers PM (EMI 9558 BQ) fokussiert. Ein vor die Kathode gesetztes Interferenzfilter F_3 (Schott), dessen spektraler Durchlaßbereich im Maximum der Fluoreszenzbande des Farbstoffs liegt, und ein Absorptionsfilter (meist 1mm BG 18, Schott) verhindern die Beobachtung von Streulicht. Die rechteckige Blende A verhindert, daß Licht von den

Küvettenwänden auf den Photovervielfacher fällt. Der Meßaufbau ist vom Lichtteiler SP an von einem lichtdichten, innen geschwärzten und mit Lichtfallen LF versehenen Gehäuse LG umgeben.

Die Referenzphotozellen werden mit 300 V Anodenspannung betrieben. Ein hochstabilisiertes Netzgerät (Knott NSHV 2,5) liefert die Speisespannung (1675 V) für den Photovervielfacher. Dessen Spannungsteiler ist für schnellen Impulsbetrieb niederohmig und mit kapazitiver Überbrückung der vier letzten Dynoden ausgelegt. Die an den 50Ω -Arbeitswiderständen von Photozellen und Photovervielfacher erhaltenen Signale werden mit einem 2-Strahloszillographen (Tektronix 555) aufgezeichnet. Die Lichtimpulse wurden stets so abgeschwächt, daß der Linearitätsbereich der Empfänger nicht überschritten wurde. Die maximalen Anodenströme waren kleiner als 1 mA. Zur Lichtschwächung dienten spektral geeichte Sätze von Neutralfiltern F_N (1mm bis 10mm NG 4, Schott) mit Durchlässigkeiten von etwa $10^{-3}\%$ bis 30%.

Für die beiden Referenzphotozellen 92 AV und 90 CV wurden Empfindlichkeitsfaktoren $S_{1,2} = I_{1,2} D_{N1,2} / v_{1,2}$ zur Umrechnung von Referenzsignal $v_{1,2}$ in Photonenstrom $I_{1,2}$ ermittelt. ($D_{N1,2}$ ist die Durchlässigkeit des Neutralfilters vor der Photozelle 92 AV (Index 1) bzw. 90 CV (Index 2), $v_{1,2}$ das an dem Arbeitswiderstand der Photozelle 92 AV bzw. 90 CV abgegriffene Spannungssignal). Dazu wurde an den Ort der Küvette eine geeichte, großflächige Planar-Photozelle (ITT F 4000, S1)

gesetzt. Der Vergleich von Referenz- und Eichsignalen auf dem 2-Strahloszillographen ergab die Empfindlichkeitsfaktoren

$$(16) \quad S_1 = 11,4 \text{ W/V} \\ = 3,1 \cdot 10^{19} \text{ Photonen/}(\text{sec V}) \quad \text{für } \lambda = 532 \text{ nm (92 \AA)}$$

$$(17) \quad S_2 = 3,0 \cdot 10^3 \text{ W/V} \\ = 1,6 \cdot 10^{22} \text{ Photonen/}(\text{sec V}) \quad \text{für } \lambda = 1064 \text{ nm (90 \AA)}$$

Die Oszillogramme wurden bei den Reihenmessungen mit einer Zeitablenkung von 0,2 $\mu\text{sec/cm}$ aufgenommen und mit einer Polaroid-Kamera photographiert. Zur Auswertung wurden die Spitzenhöhen der Impulse gemessen.

Den vom Photovervielfacher gemessenen Bruchteil der durch Anregung bei 532 nm bzw. 1064 nm erzeugten Fluoreszenzrate Ψ_1 bzw. Ψ_2 erhält man aus dem Meßsignal u_1 bzw. u_2 des Photovervielfachers und den übrigen Beobachtungsdaten:

$$(18) \quad \Psi_{1,2} = \frac{u_{1,2} D_{N1,2}}{(\Omega/4\pi) q R e V \int_0^{\Omega} f(\nu) Q(\nu) D(\nu) d\nu}$$

$u_{1,2}$: Spannungsabfall am Arbeitswiderstand des Photovervielfachers

Ω : Beobachtungsraumwinkel

q : Abschwächungsfaktor der Blende A (Anhang III)

R : Arbeitswiderstand des Photovervielfachers

- V : Verstärkung des Photovervielfachers
f(ν) : spektrale Verteilung der Fluoreszenzphotonen
D(ν) : spektrale Durchlässigkeit des Filters vor dem
Photovervielfacher
Q(ν) : spektrale Quantenausbeute des Photovervielfachers

Dabei wird vorausgesetzt, daß die emittierte Fluoreszenzleistung in allen Richtungen gleich ist, weil die Moleküle während der Fluoreszenzabklingdauer ihre Orientierung aufgrund der Rotationsdiffusion ändern. Diese Voraussetzung ist bei Zimmertemperatur bei den zu untersuchenden Farbstoffen in Lösungsmitteln geringer Zähigkeit (Methanol, Wasser, Benzol) gerechtfertigt¹⁷⁾.

Die starke Rotationsdiffusion zeigt sich auch darin, daß die Fluoreszenzstrahlung fast völlig depolarisiert ist. Im beschriebenen Laseraufbau wurde der Polarisationsgrad Q der mit Nd-Laserlicht angeregten Fluoreszenz einer $5 \cdot 10^{-6}$ molaren Lösung von Rhodamin B in Methanol bestimmt. Das Laserlicht wurde mit einem Polarisator nach Glan linear polarisiert (Richtung des elektrischen Vektors senkrecht zur Richtung der Fluoreszenzbeobachtung). Vor den Photovervielfacher wurde ein Polarisationsfilter nach Käsemann gesetzt. Es ergab sich $Q = (S_{\parallel} - S_{\perp}) / (S_{\parallel} + S_{\perp}) = 0,05$. $S_{\parallel}$ bzw. $S_{\perp}$ ist die beobachtete Leistung des Fluoreszenzlichts, bezogen auf gleiche Anregungsleistung (elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zur Richtung des Anregungslichts).

Messungen

In Vorversuchen wurde die Küvette mit ungefilterten Farbstofflösungen gefüllt. Dem durch 2-Quantenabsorption angeregten Fluoreszenzlicht war im ganzen Spektralbereich eine starke Emission überlagert, die von vielen im Laserstrahl weiß aufblitzenden Punkten ausging. Die Halbwertsdauer der Störsignale war bis zu 30% größer als die der Laserimpulse. Sie waren selbst im schmalen beobachteten Spektralbereich stärker als die Fluoreszenzsignale. Offenbar wurden bei der hohen Strahlungsleistung des Lasers feste Schwebeteilchen in der Lösung verdampft. Bei allen Fluoreszenzmessungen wurden daher die Farbstofflösungen durch Milliporfilter von $1,5 \mu\text{m}$ Porengröße (Polyäthylen) unmittelbar in die sehr gut gereinigte Küvette gefiltert. Bei so gefilterten Lösungen lag der Anteil der Störstrahlung am Meßsignal unter 1%. Da die meisten Farbstoffmoleküle am Filter stark adsorbiert wurden, mußte die Konzentration der Lösung jeweils nach dem Einfüllen in die Küvette durch Absorptionsmessung im Spektralphotometer (Cary 14) bestimmt werden.

Zunächst wurde sichergestellt, daß das Spektrum der durch 2-Quantenabsorption angeregten Fluoreszenz mit dem normalen Fluoreszenzspektrum des Farbstoffes übereinstimmt. Eine wässrige Lösung von Rhodamin B der Konzentration $c_0 = 10^{-5} \text{ mol/l}$ wurde mit Laserimpulsen von 100 bis 200 kW Spitzenleistung ($\lambda_L = 1064 \text{ nm}$) bestrahlt.

Vor den Photovervielfacher wurden Interferenzfilter (Schott) gesetzt, um aus dem Fluoreszenzspektrum jeweils enge Spektralbereiche von $\Delta\lambda \approx 20$ nm zur Messung auszuwählen. Abb. 15 zeigt das gemessene Fluoreszenzspektrum. Darin ist F proportional der pro Wellenlängenintervall emittierten Fluoreszenzleistung, bezogen auf gleiche Anregungsleistung. Die ausgezogene Kurve wurde im Fluoreszenz-Spektrophotometer bei kontinuierlicher Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 546$ nm gemessen. Die Kreise sind Meßpunkte, die bei 2-Quantenanregung mit dem Nd-Laser erhalten wurden. Eine Vergleichsmessung mit den durch Frequenzverdopplung aus dem Laserlicht erzeugten Lichtimpulsen ergab die mit Kreuzen eingezeichneten Werte.

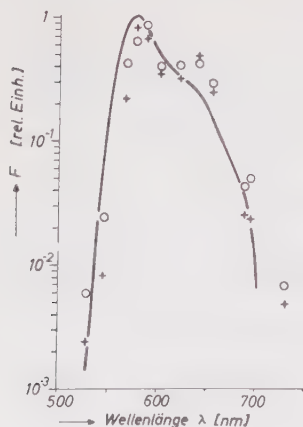


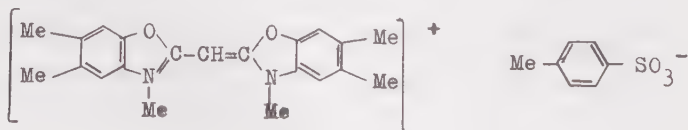
Abb. 15) Fluoreszenzspektrum einer wässrigen Lösung von Rhodamin B ($c_0 = 10^{-5}$ mol/l) bei kontinuierlicher Anregung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 546$ nm (ausgezogene Kurve), bei 2-Quantenanregung mit Nd-Laserimpulsen, $\lambda = 1064$ nm (Kreise) und bei Anregung mit Lichtimpulsen der halben Laserwellenlänge (Kreuze). F ist proportional der pro Wellenlängenintervall emittierten Fluoreszenzleistung, bezogen auf gleiche Bestrahlungsstärke.

Bei der Auswertung der Photovervielfacher-Signale wurde für die spektrale Durchlässigkeit der Interferenzfilter näherungsweise ein rechteckiger Verlauf angenommen (Breite $\Delta\lambda$ = Halbwertsbreite des Durchlässigkeitsspektrums; Höhe $D_{\max}$ = maximale Durchlässigkeit des Filters). Für die spektrale Empfindlichkeit des Photovervielfachers wurde der Wert bei der Wellenlänge der maximalen Filterdurchlässigkeit eingesetzt.

Mit den folgenden Experimenten werden nacheinander die in (14) enthaltenen Aussagen der Theorie geprüft.

Abhängigkeit der 2-Quantenabsorption von der Bestrahlungsstärke

Wesentliches Merkmal der 2-Quantenabsorption ist die Abhängigkeit der Absorptionsrate und der ihr proportionalen Fluoreszenzrate von der Photonenstromdichte des Anregungslichts. Sorgfältige Messungen an Lösungen von Rhodamin B und Cyanin I (Farbstoff 1, Tab.1 und 2) im beschriebenen Nd-Laseraufbau und an einer Lösung des Farbstoffs 22



in einem ähnlichen Rubinlaseraufbau ergaben, daß die nach (14) zu erwartende quadratische Abhängigkeit gut erfüllt ist. Bei diesen Messungen wurde die Anregungsleistung stufenweise zwischen 500 kW und 12 kW variiert durch geeichte Neutralfilter, die vor die Küvette gesetzt wurden.

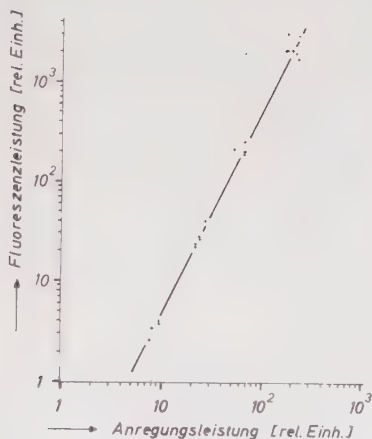


Abb. 16a

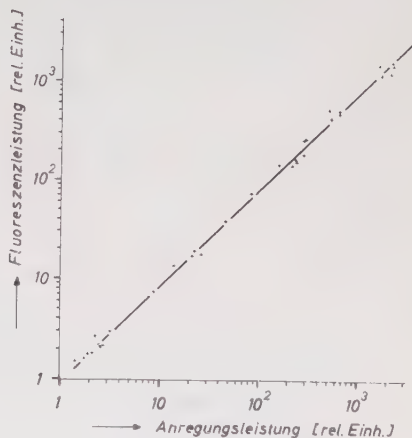


Abb. 16 b

Abb. 16) Abhängigkeit der Fluoreszenzleistung von der Bestrahlungsstärke, gemessen an einer wässrigen Lösung von Rhodamin B

Abb. 16a) 2-Quantenanregung mit Nd-Laserlichtimpulsen ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) Steigung der Geraden $2,05 \pm 0,1$

Abb. 16b) Anregung mit Licht der halben Laserwellenlänge ($\lambda = 532 \text{ nm}$) Steigung der Geraden $0,98 \pm 0,03$

Zum Vergleich wurde auch durch Austausch der Filter FL, F_2

und F_3 die durch 1-Quantenabsorption erzeugte Fluoreszenz gemessen. In Abb. 16 ist für ein typisches Beispiel, eine wässrige Lösung von Rhodamin B der Konzentration $c_0 = 10^{-5} \text{ mol/l}$, die gemessene Fluoreszenzleistung gegen die Anregungsleistung aufgetragen. Bei Anregung mit Laserlicht ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) wurde die Kurve in Abb. 16a erhalten. Ihre Steigung von $2,05 \pm 0,1$ ist in guter Übereinstimmung mit (14).

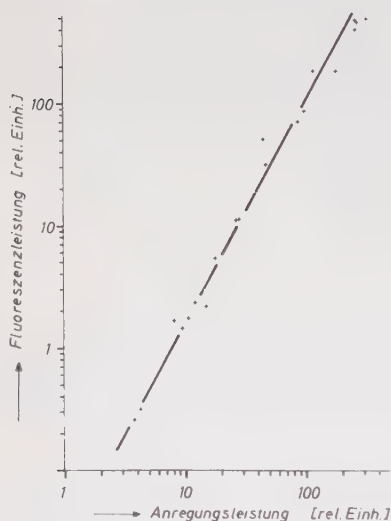


Abb. 17a

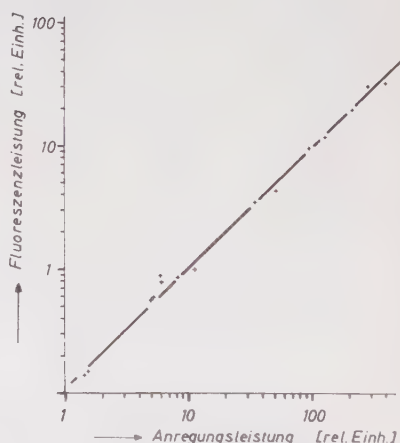


Abb. 17b

Abb. 17) Abhängigkeit der Fluoreszenzleistung von der Bestrahlungsstärke, gemessen an einer methanolischen Lösung des Farbstoffs 1 (Tab. 1 und 2)

Abb. 17a) 2-Quantenanregung mit Nd-Laserlichtimpulsen ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). Steigung der Geraden $1,85 \pm 0,2$

Abb. 17b) Anregung mit Licht der halben Laserwellenlänge ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Steigung der Geraden $0,97 \pm 0,1$

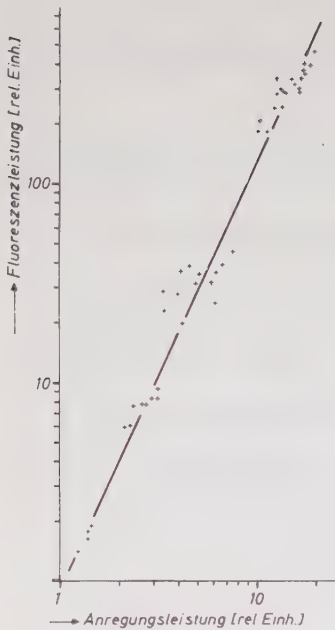


Abb. 18) Abhängigkeit der Fluoreszenzleistung von der Bestrahlungsstärke, gemessen an einer wässrigen Lösung des Farbstoffs 22 ($c_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $\epsilon_{\max} = 7,1 \cdot 10^4$ l/molcm, $\epsilon_1 = 5,1 \cdot 10^4$ l/mol cm) 2-Quantenanregung mit Rubin-laser-Lichtimpulsen ($\lambda = 694$ nm). Steigung der Geraden $2,16 \pm 0,2$

Auch die Steigung $0,98 \pm 0,03$ der Kurve in Abb. 16b (Anregungswellenlänge $\lambda = 532$ nm) weicht nur geringfügig von dem zu erwartenden Wert 1,00 ab. Man darf daraus schließen, daß bei der Messung der 2-Quantenabsorption systematische Fehler des Meßverfahrens keine merkliche Rolle spielen. Die mit den Lösungen der Farbstoffe 1 und 22 erhaltenen Ergebnisse zeigen die Abbildungen 17 und 18.

Konzentrationsabhängigkeit der 2-Quantenabsorption

Die auf gleiche Bestrahlungsstärke bezogene Fluoreszenzleistung, die auch bei 2-Quantenanregung nach (14) der Konzentration c_0 proportional ist, wurde an wässrigen Lösungen von Rhodamin B bei Konzentrationen zwischen $c_0 = 4 \cdot 10^{-7}$ mol/l und $c_0 = 10^{-5}$ mol/l bestimmt. In diesem Bereich sind die systematischen Fehler durch Reabsorption und Konzentrationslöschung vernachlässigbar klein; die Fluoreszenzrate ist ein gutes Maß für die Absorptionsrate. Das Fluoreszenzlicht wurde durch ein Interferenzfilter von 22 nm Halbwertsbreite mit dem Durchlässigkeitsmaximum bei $\lambda = 589$ nm und ein Absorptionsfilter (1 mm BG 18, Schott) beobachtet. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 19, Kurve b, in Potenz-Koordinaten dargestellt.

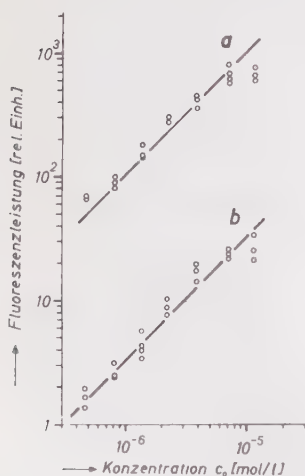


Abb. 19) Abhängigkeit der auf gleiche Bestrahlungsstärke bezogenen Fluoreszenzleistung von der Konzentration einer Lösung von Rhodamin B in Wasser. Kurve a: Anregung mit Lichtimpulsen der halben Laserwellenlänge (532 nm), Kurve b: Anregung mit Nd-Laserlichtimpulsen (1064 nm). Die eingezeichneten Geraden mit der Steigung 1 geben den zu erwartenden Verlauf an.

ϵ - Abhängigkeit der 2-Quantenabsorption

Um zu prüfen, wie die 2-Quantenabsorption vom Wirkungsquerschnitt der Moleküle abhängt, müssen Messungen an verschiedenen Molekülen untereinander verglichen werden. Die Fluoreszenzquantenausbeute η und die Spektralfunktionen $Q(\nu)$, $f(\nu)$, $D(\nu)$ aus (18) gehen in die Messung ein. Um die aufwendige und mit Unsicherheiten belastete Bestimmung dieser Parameter umgehen zu können, wurde der KDP - Kristall in den Meßaufbau eingefügt. Der Vergleichsstrahl der halben Laserwellenlänge dient dazu, den gesamten Fluoreszenzmeßzweig zu eichen.

Die Absorptionsrate $\Phi_{1\text{abs}} = \Phi_1/\eta$ ist bekannt aus dem Beerschen Gesetz:

$$\Phi_{1\text{abs}} = \Phi_1(1 - 10^{-\epsilon_1 c_0 L}).$$

Mißt man bei Anregung mit dem Vergleichsbündel das Fluoreszenzsignal u_1 , so kann man den von der Anregungswellenlänge unabhängigen Faktor

$$1/K = (1/4) n_q R e V \int_0^\infty f(\nu) Q(\nu) D(\nu) d\nu$$

in (18) durch u_1 und $\Phi_{1\text{abs}}$ ausdrücken:

$$K = u_1/(\Phi_{1\text{abs}} \eta D_{N1}).$$

Damit erhält man aus (18) für den Meßwert der 2-Quantenabsorptionsrate $\Phi_{2\text{abs}}$:

$$(19) \quad \bar{I}_{2\text{abs}} = \frac{2\Psi_2}{\eta} = \frac{2u_2 D_{N1}}{u_1 D_{N2}} (1 - 10^{-\epsilon_1 c_0 L}) \bar{I}_1$$

Weder η noch die Parameter des Fluoreszenzmeßweges gehen in die Auswertung ein.

Um nach (14) berechnete absolute Werte der 2-Quantenabsorptionsrate $\bar{I}_{2\text{abs}}$ mit dem Meßergebnis vergleichen zu können, wird der aus der Bündelgeometrie berechnete Wert des Volumenintegrals $\iiint_V g^2(l, r) r \, dl \, dr = \frac{296 L}{2 \pi^2} \text{ cm}^{-2}$ (siehe Anhang III) in (14) eingesetzt, außerdem wird durch den Faktor 1/2 berücksichtigt, daß das Nd-Laserlicht, mit dem experimentiert wurde, unpolarisiert war, während (14) für linear polarisiertes Licht abgeleitet wurde.

Die wirksame Ausdehnung der Moleküle senkrecht zur Molekülebene kann aus der Slater - Wellenfunktion des C-Atoms¹⁸⁾

$$(20) \quad \Psi(2p_z) = (3,59/\text{\AA}) r \cos\vartheta e^{-3,07r/\text{\AA}}$$

($\vartheta = 0$ in Richtung senkrecht zur Molekülebene) abgeschätzt werden. Nach (20) ist der Abstand der beiden Schwerpunkte der π -Elektronendichte auf beiden Seiten der Molekülebene $1,2 \text{ \AA}$. w ist sicher größer als dieser Abstand, aber kleiner als $3 \text{ \AA}$, der Abstand zweier Punkte auf beiden Seiten der Molekülebene, an denen die π -Elektronendichte unter 1,5 % ihres Maximalwertes liegt. Man erhält also $1,2 \text{ \AA} \leq w \leq 3 \text{ \AA}$. Mit den so spezifizierten Größen ergibt sich aus (14) die 2-Quantenabsorptionsrate, bezogen auf gleiche Anregungs-

leistung und gleiche Extinktion $E = c_0 \epsilon_1 L$ der Lösung:

$$(21) \quad \mathbb{I}_{2\text{abs}} / \mathbb{I}_2^2 E = 10^{-36} \text{ sec mol cm l}^{-1} \epsilon_{\text{max}} \quad \text{für } w = 1,2 \text{ \AA}$$

und

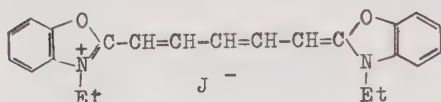
$$(22) \quad = 2,5 \cdot 10^{-36} \text{ sec mol cm l}^{-1} \epsilon_{\text{max}} \quad \text{für } w = 3 \text{ \AA}$$

Nach der Theorie wird also erwartet, daß die an verschiedenen Molekülen gemessenen Werte von $\mathbb{I}_{2\text{abs}} / \mathbb{I}_2^2 E$, gegen ϵ_{max} in Potenzkoordinaten aufgetragen, auf einer Geraden mit der Steigung 1 liegen, die zwischen den durch (21) und (22) gegebenen Geraden verläuft. Aus den Meßsignalen u_1, u_2, v_1, v_2 erhält man nach (19), (16), und (17) die Meßwerte

$$(23) \quad \frac{\mathbb{I}_{2\text{abs}}}{\mathbb{I}_2^2 E} = \frac{2u_2 v_1 S_1 D_{N1} (D_{N2}')^2}{u_1 v_2^2 S_2^2 D_{N2} D_{N1}'} \cdot \frac{1 - 10^{-E}}{E}$$

Für die Messung geeignete Farbstoffe müssen eine starke Absorptionsbande in der Nähe von $\lambda = 532 \text{ nm}$ haben; sie dürfen nicht absorbieren bei $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Wenn die Farbstoffmoleküle bei der für ausreichende Fluoreszenzraten nötigen Konzentration Aggregate bilden, müssen Konzentrationen, Extinktionskoeffizienten, Quantenausbeuten und Fluoreszenzspektren von Monomeren und Dimeren bekannt sein. Nach diesen Gesichtspunkten wurde eine Reihe sehr verschiedener Farbstoffe ausgewählt (Tabelle 2):

ein aromatischer Kohlenwasserstoff, drei Farbstoffe vom Acridinorange - Typ und zwei langkettige Cyanine. Cyanin I ist der Farbstoff 1 aus Tab. 1 (Teil 1), Cyanin II ist:



$\epsilon_{\max}$ und ϵ_1 wurden den im Spektralphotometer gemessenen Absorptionskurven oder der Literatur entnommen. E wurde nach dem Filtrieren in die Küvette durch Absorptionsmessung bestimmt, die Oszillatorenstärke des anzuregenden Übergangs aus der graphisch integrierten Absorptionskurve nach¹⁹⁾ $f = 4,32 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1} \text{ cm}^2 \int_0^\infty \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu}$: Wellenzahl) berechnet.

Bei allen Farbstoffen aus Tab. 2 außer Acridinorange ergaben Absorptionsmessungen an Konzentrationsreihen, daß die Form der Absorptionskurve von der Konzentration praktisch unabhängig ist, sodaß eine merkliche Aggregatbildung auszuschließen ist. Im Fall des stark dimerisierenden Acridinorangemoleküls konnten einer ausführlichen Arbeit von Zanker²⁰⁾ die Extinktionskoeffizienten und die Dimerisationskonstante zur Berechnung von Monomeren- und Dimerenkonzentration für die benutzte Lösung entnommen werden. Beobachtet wurde die Fluoreszenz der Dimeren. Die Abbildungen 20 und 21 zeigen die Absorptionsspektren der verwendeten Farbstoffe.

Farbstoff	Nr.	Lösungs- mittel	$\varepsilon_{\max}$ [$10^4 \text{ l}/(\text{mol cm})$]	ε_1	$\lambda_{\max}$ [nm]	E	f
Cyanin I	1	Methanol	25,0	0,5	652	0,35	1,4
Cyanin II	16	"	23,0	5,8	580	0,28	1,5
Rhodamin B	17	"	11,2	5,0	554	0,18	0,71
Acridin- orange(dim.)	18	Wasser	6,1	0,8	450	0,27	0,90
Eosin	19	"	6,9	2,4	516	0,35	0,49
Safranin T	20	+10% NaOH Methanol	4,1	3,7	520	0,23	0,56
Rubicen	21	Benzol	1,0	0,6	495	0,66	0,23

Tab. 2) Farbstoffe, die zur Messung der ε -Abhängigkeit der 2-Quantenabsorption verwendet wurden. $\lambda_{\max}$ ist die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, E die Extinktion der verwendeten Lösung, f die Oszillatorenstärke der Absorptionsbande.

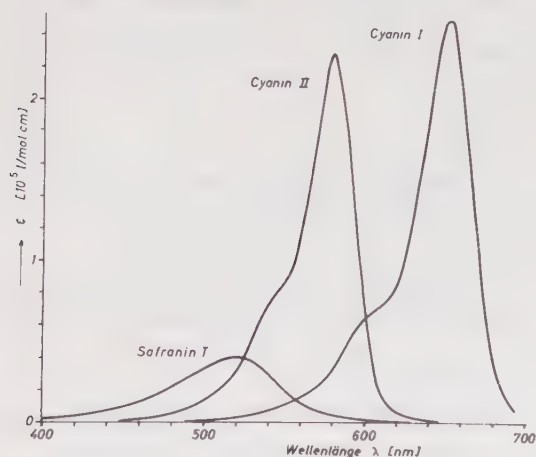


Abb. 20

Absorptionsspektren
der untersuchten
Farbstoffe

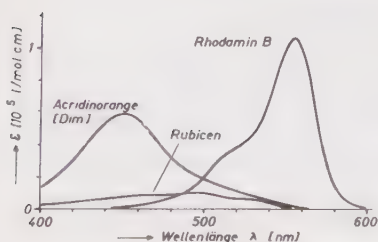


Abb. 21

In Abb. 22 sind für die verwendeten Farbstoffe die Meßwerte $\bar{I}_{2\text{abs}}/\bar{I}_2^2 E$ der 2-Quantenabsorptionsrate, bezogen auf gleichen eingestrahlten Photonenstrom $\bar{I}_2$ und gleiche Extinktion E der Lösungen gegen ϵ_{max} in Potenzkoordinaten aufgetragen. Die Punkte sind Mittelwerte aus 5 bis 15 Einzelmessungen. Aus der Streuung der Einzelwerte ergibt sich ein mittlerer Meßfehler von $\pm 5\%$ des Mittelwertes. Der Gesamtfehler, den man unter Berücksichtigung der möglichen systematischen Fehler (Ungenauigkeit der Konzentrations- und Absorptionsmessung, Lichtfehler, Fremdlichtsignale u.ä.) abschätzt, ist im ungünstigsten Fall $+50\%$, -30% des Meßwertes. Für den Fall des Rhodamin B wurde ein Gesamtfehler von $\pm 20\%$ abgeschätzt. Die äußerste Fehlerbreite ist am Meßpunkt für Acridinorange (dim.) in Abb. 22 markiert.

Das in Abb. 22 dargestellte Meßergebnis entspricht nicht der Erwartung, daß die Meßpunkte auf einer Geraden mit der Steigung 1 liegen. Führt man jedoch die dimensionslose Oszillatorenstärke f der Absorptionsbande ein (vergl. Tab. 2) und trägt $\bar{I}_{2\text{abs}}/\bar{I}_2^2 E$ gegen $f \epsilon_{\text{max}}$ auf, so erhält man das Diagramm in Abb. 23. Die ausgezogene Gerade mit der Steigung 1, die den theoretischen Verlauf für $w = 1,5 \text{ \AA}$ angibt, verläuft innerhalb der Fehlerbreite aller Meßpunkte.

Die Modelltheorie der 2-Quantenabsorption geht davon aus, daß ein Molekül zwei Photonen dann absorbieren kann, wenn sie in genügend kleinem zeitlichem Abstand das Molekül treffen. Als obere Grenze für diesen Zeitabstand wurde mit w/c eine für

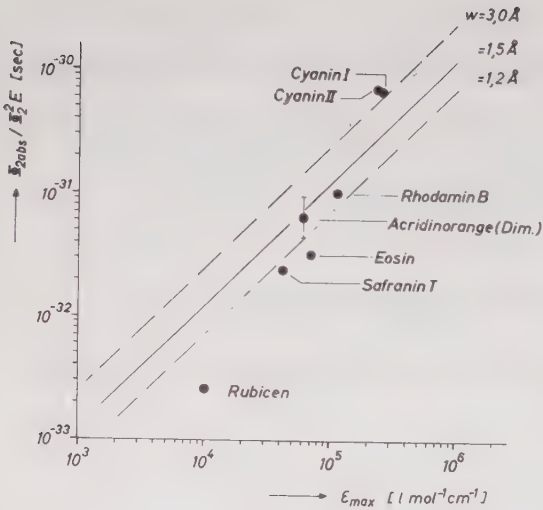


Abb. 22) Abhängigkeit der auf gleichen Photonenstrom des Anregungslichts und gleiche Extinktion der Lösung bezogenen 2-Quantenabsorptionsrate von ϵ_{max}

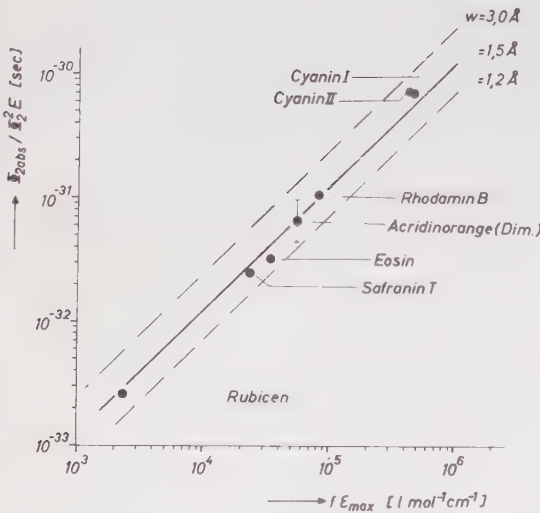


Abb. 23) Abhängigkeit der auf gleichen Photonenstrom des Anregungslichts und gleiche Extinktion der Lösung bezogenen 2-Quantenabsorptionsrate von $f \epsilon_{max}$

alle Moleküle gleiche Zeit angenommen. Das Versuchsergebnis kann als Hinweis dafür verstanden werden, daß w/c zu ersetzen ist durch fw/c , wobei f die Rolle einer Kopplungskonstanten zwischen den beiden Photonen spielt. Mit dieser Korrektur ergibt sich für das 2-Quantenabsorptionsgesetz (vergl. 12)

$$(12a) \quad \varphi_{2abs} = (2mwf/3c) \epsilon_{max} \epsilon_1 L \varphi_2^2 \quad \text{bzw.}$$

$$(12b) \quad \varphi_{2abs} = 31,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1} (c_0 wfL/N_L c) \epsilon_{max} \epsilon_1 \varphi_2^2$$

In weiteren Versuchen wurde eine Lösung von Rhodamin B ($c_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$) mit zirkular polarisiertem Nd-Laserlicht bestrahlt. Dazu wurden ein Polarisator nach Glan und dahinter ein Glimmerblättchen passender Dicke in den Strahlengang gestellt. Die gemessene Absorptionsrate, bezogen auf gleiche Bestrahlungsstärke, war innerhalb der Fehlergrenzen ebensogroß wie bei Anregung mit unpolarisiertem Laserlicht und etwa halb so groß wie bei Anregung mit linear polarisiertem Laserlicht.

Anhang I

Lösungsverfahren für das Gleichungssystem (6), (7), (8)

Die Differentialgleichungen (6), (7) und (8) haben die Form

$$df(t)/dt = a(t) f(t) + b.$$

Für konstante Koeffizienten a werden sie gelöst durch

$$f(t) = (f_0 + b/a) e^{at} - b/a.$$

Wenn f_i ein Funktionswert zur Zeit t_i ist, erhält man nach

$$(9) \quad f_{i+1} = (f_i + b/a) e^{a\Delta t} - b/a$$

den Wert f_{i+1} zur Zeit $t_{i+1} = t_i + \Delta t$.

Für die numerische Berechnung der Funktionen $q(t)$, $n(t)$ und $m(t)$ wird ein iteratives Näherungsverfahren angewandt:

In jeweils hinreichend kurzen Zeitintervallen $\Delta t = t_{i+1} - t_i$ wird die Kopplung vernachlässigt, indem zunächst die Werte n_i, m_i , zur Zeit t_i in (6) eingesetzt werden. Dann kann q_{i+1} zur Zeit t_{i+1} aus q_i nach der (9) entsprechenden Gleichung

$$(6') \quad q_{i+1} = (q_i + \frac{Z}{N}) e^{N\Delta t} - \frac{Z}{N} \quad \text{mit}$$

$$Z = (n_i + n_0) \varphi / 2\tau_L$$

$$N = (G_L n_i L / t_0) - (G m_i L / 3t_0) - 1/T$$

berechnet werden. q_{i+1} wird dann in (7) und (8) eingesetzt, aus

$$(7') \quad n_{i+1} = (n_i - \frac{Z}{N}) e^{-N \Delta t} + \frac{Z}{N} \quad \text{mit}$$

$$Z = p - n_0 / \tau_L$$

$$N = 2 \mathcal{G}_L L q_{i+1} / t_0 + 1 / \tau_L$$

und

$$(8') \quad m_{i+1} = (m_i - \frac{Z}{N}) e^{-N \Delta t} + \frac{Z}{N} \quad \text{mit}$$

$$Z = m_0 / \tau$$

$$N = 2 \mathcal{G}_L L q_{i+1} / 3 t_0 + 1 / \tau$$

werden die Werte n_{i+1} , m_{i+1} berechnet.

Bei den Digitalrechnerlösungen wurde die Rechenschrittweite Δt der Steigung der berechneten Funktionen dynamisch angepaßt

Für die Algol - Programmierung sei den Herren Dipl.Math. Gißelmann und Radloff gedankt.

L_2 wirkt wie eine eisenlose Spule, da schon zu Beginn der Entladung die Sättigungsmagnetisierung des Ferritkerns (Valvo Typ 56 600 57/3B5) überschritten wird. Die Kondensatorbatterie C besteht aus 100 Metallpapierkondensatoren (Bosch KO/MP/99/40K/2500/9) von je 40 μF , die mit einem stromgeregelten Ladegerät LG (200 mA Ladestrom) auf max. 2,5 kV aufgeladen werden können. Bei den Serienmessungen wurde mit 2000 μF und 1400 V, also einer elektrischen Pumpenergie von knapp 2000 Wsec gearbeitet. Die Halbwertsdauer des Pumpblitzes betrug 2 msec. Am Ausgang Tr wird ein Triggerimpuls für den Oszillografen entnommen.

Anhang III

Wegen der Blende A empfängt der Photovervielfacher (Abb. 14) nur den Bruchteil q der ohne Blende empfangenen Fluoreszenzstrahlung. Vor allem bei der 1-Quantenanregung ist q von der Konzentration c_0 der fluoreszierenden Lösung abhängig, da sich die Verteilung der Fluoreszenzrate über die Küvettenlänge proportional zu $10^{-\epsilon_1 c_0 l}$ ändert. Für die vorliegende Lichtbündelgeometrie konnte q in Abhängigkeit von der Extinktion $E = \epsilon_1 c_0 L$ der Lösung zuverlässig abgeschätzt werden. Es ergab sich der praktisch konstante Wert $q = 0,75$ mit einer Abweichung von weniger als 2% bei der höchsten im Experiment benutzten Extinktion $E = 0,66$.

Um die Bündelgeometrie in der Küvette auszumessen, wurden Photogramme des Laserstrahls auf Infrarotplatten aufgenommen. Mikrodensimeterkurven der Aufnahmen ergaben für die Verteilung der Photonen über den Strahlquerschnitt gute Übereinstimmung mit der Gaußverteilung $g(r) = (2/\pi a^2) \exp(-2r^2/a^2)$. Über die Küvettenlänge gemittelt wurde $\overline{a^{-2}} = 296 \text{ cm}^{-2}$ gefunden. Damit errechnet man für das Integral in (13) und (14) :

$$\iint_0^L g^2(l, r) dl dr = \frac{296 L}{2\pi^2} \text{ cm}^{-2} .$$

Literaturverzeichnis

1. P. Kafalas, J.I. Masters, E.M.E. Murray: J. Appl. Phys.
35, (1964), 2349
F.P. Schäfer, W. Schmidt: Z. Naturforschung, 19a (1964) 1019
B.H. Soffer: J. Appl. Phys. 35 (1964), 2551
P.P. Sorokin et al: IBM-J. Res. Develop. (April 1964) p.182
2. F.J. McClung, R.W. Hellwarth: Proc. IEEE 51 (1963), 46
3. M.R. Mirarchi: IEEE Trans. Mil 8 (1964) 13
4. B.H. Soffer, R.H. Hoskins: Nature 204 (1964) 276
5. L.G.S. Brooker, P.W. Vittum: The Journal of Photographic
Science 5 (1957), 79
6. A.A. Vuylsteke: J. Appl. Phys. 34 (1963), 1615
7. W.G. Wagner, B.A. Lengyel: J. Appl. Phys. 34 (1963) 2040
8. A. Szabo, R.A. Stein: J. Appl. Phys. 36 (1965) 1562
9. D.M. Dodd, D.L. Wood, R.L. Barns: J. Appl. Phys. 35 (1964), 1183
10. J.L. Hall, D.A. Jennings, R.M. McClintock: Phys. Rev. Letters
11 (1963), 364
W.L. Peticolas et al: Phys. Rev. Letters 10 (1963), 43
S. Singh, B.P. Stoicheff: J. Chem. Physics, 38 (1963) 2032
11. D.H. McMahon et al: Phys. Rev. Letters 14 (1965), 1060
12. M. Göppert-Mayer: Ann. Physik 9 (1931), 273
D.A. Kleinmann: Phys. Rev. 125 (1962) 87
13. D.H. McMahon et al: Phys. Rev. Letters 14 (1965), 1060
W.L. Peticolas, K.E. Rieckhoff: J. Chem. Physics 39 (1963), 1347
14. H. Kuhn: Fortschritte der Chemie organ. Naturstoffe
XVI (1958), 196 u. XVII (1959), 404
15. E.A. Braude: J. Chem. Soc. (London) (1950), 379
16. P.A. Franken et al: Phys. Rev. Letters 7 (1961), 118
17. Th. Förster: "Fluoreszenz organischer Verbindungen"
Göttingen (1951)
18. A. Streitwieser: "Molecular Orbital Theorie", New York
19. C. Sandorfy: "Die Elektronenspektren in der theoretischen
Chemie" Weinheim
20. V. Zanker: Z. Phys. Chem. 199 (1952), 225

Herrn Dr. F.P. Schäfer, unter dessen
Anleitung diese Arbeit im
Physikalisch-Chemischen Institut
der Universität Marburg entstand,
danke ich herzlich für sehr viele
Anregungen und klärende Diskussionen.

Für interessante Diskussionen danke
ich auch Herrn Dr. K. Röllig.

Lebenslauf

Am 19. 10. 1929 wurde ich in Oberndorf, Kreis Wetzlar, als Sohn der Eheleute Friedrich Schmidt und Elisabeth geb. Diehl geboren, besuchte dort die Volksschule und von 1940 bis 1949 das Realgymnasium in Wetzlar. Nach der Reifeprüfung begann ich 1950 das Studium der Physik in Marburg und legte im im Februar 1962 die Diplomprüfung ab. Während der Studienzeit war ich insgesamt etwa 5 Jahre als Werkstudent in der von Herrn Dr. D. Kossel geleiteten wissenschaftlichen Abteilung der Leitzwerke in Wetzlar tätig, wo ich auch unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Wolter meine Diplomarbeit ausführte.

Nach dem Diplomexamen arbeitete ich von April 1962 bis Dezember 1963 in der wissenschaftlichen Abteilung der Leitzwerke an der Entwicklung von Lasern. Seit Januar 1964 bin ich als Verwalter einer Assistentenstelle im Physikalisch-Chemischen Institut in Marburg tätig.

Im August 1963 heiratete ich Doris Elisabeth Niederschuh aus Breslau und habe seit November 1965 einen Sohn.

